Н. Л. ГЛИНКА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1964 ЛЕНИНГРАД

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ I	II	III	IV	V
1	I	H 1 1,00797 1				
2	II	Li 3 6,939 1 2	Be 4 9,0122 2 2	5 B 10,811 3 2	6 C 12,01115 4 2	7 N 14,0067 5 2
3	III	Na 11 22,9898 1 8 2	Mg 12 24,312 2 8 2	13 Al 26,9815 3 8 2	14 Si 28,086 4 8 2	15 P 30,9738 5 8 2
4	IV	K 19 39,102 1 8 8 2	Ca 20 40,08 2 8 8 2	Sc 21 44,956 2 9 8 2	Ti 22 47,90 2 10 8 2	V 23 50,942 2 11 8 2
	V	29 Cu 63,54 1 18 8 2	30 Zn 65,37 2 18 8 2	31 Ga 69,72 3 18 8 2	32 Ge 72,59 4 18 8 2	33 As 74,9216 5 18 8 2
5	VI	Rb 37 85,47 1 8 18 8 2	Sr 38 87,62 2 8 18 8 2	Y 39 88,905 2 9 18 8 2	Zr 40 91,22 2 10 18 8 2	Nb 41 92,906 1 12 18 8 2
	VII	47 Ag 107,870 1 18 18 8 2	48 Cd 112,40 2 18 18 8 2	49 In 114,82 3 18 18 8 2	50 Sn 118,69 4 18 18 8 2	51 Sb 121,75 5 18 18 8 2
6	VIII	55 Cs 132,905 1 8 18 18 8 2	56 Ba 137,34 2 8 18 18 8 2	57 La ★ 138,91 2 9 18 18 8 2	72 Hf 178,49 2 10 32 18 8 2	73 Ta 180,948 2 11 32 18 8 2
	IX	79 Au 196,967 1 18 32 18 8 2	80 Hg 200,59 2 18 32 18 8 2	81 Tl 204,37 3 18 32 18 8 2	82 Pb 207,19 4 18 32 18 8 2	83 Bi 208,980 5 18 32 18 8 2
7	X	87 Fr [223] 1 8 18 32 18 8 2	88 Ra [226] 2 8 18 32 18 8 2	89 Ac ★★ [227] 2 9 18 32 18 8 2	(Th)	(Pa)

★ ЛАНТА

58 Ce 140,12 2 8 20 18 8 2	59 Pr 140,907 2 8 21 18 8 2	60 Nd 144,24 2 8 22 18 8 2	61 Pm [145] 2 8 23 18 8 2	62 Sm 150,35 2 8 24 18 8 2	63 Eu 151,96 2 8 25 18 8 2	64 Gd 157,25 2 9 25 18 8 2

★★ АКТИ

90 Th 232,038 2 10 18 32 18 8 2	91 Pa [231] 2 9 20 32 18 8 2	92 U 238,03 2 9 21 32 18 8 2	93 Np [237] 2 9 22 32 18 8 2	94 Pu [244] 2 8 24 32 18 8 2	95 Am [243] 2 8 25 32 18 8 2	96 Cm [247] 2 9 25 32 18 8 2

В КВАДРАТНЫХ СКОБКАХ УКАЗАНЫ МАССОВЫЕ

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ

VI	VII	VIII			0
	(H)				He 2 4,0026 2
8 O 15,9994 6 2	9 F 18,9984 7 2				Ne 10 20,183 8 2
16 S 32,064 6 8 2	17 Cl 35,453 7 8 2				Ar 18 39,948 8 8 2
Cr 24 51,996 1 13 8 2	Mn 25 54,9381 2 13 8 2	Fe 26 55,847 2 14 8 2	Co 27 58,9332 2 15 8 2	Ni 28 58,71 2 16 8 2	
34 Se 78,96 6 18 8 2	35 Br 79,909 7 18 8 2				Kr 36 83,80 8 18 8 2
Mo 42 95,94 1 13 18 8 2	Tc 43 [99] 2 13 18 8 2	Ru 44 101,07 1 15 18 8 2	Rh 45 102,905 1 16 18 8 2	Pd 46 106,4 0 18 18 8 2	
52 Te 127,60 6 18 18 8 2	53 J 126,9044 7 18 18 8 2				Xe 54 131,30 8 18 18 8 2
74 W 183,85 2 12 32 18 8 2	75 Re 186,2 2 13 32 18 8 2	76 Os 190,2 2 14 32 18 8 2	77 Ir 192,2 2 15 32 18 8 2	78 Pt 195,09 1 17 32 18 8 2	
84 Po [209] 6 18 32 18 8 2	85 At [210] 7 18 32 18 8 2				86 Rn [222] 8 18 32 18 8 2
(U)					

НИДЫ

65 Tb 158,924 2 9 26 18 8 2	66 Dy 162,50 2 8 28 18 8 2	67 Ho 164,930 2 8 29 18 8 2	68 Er 167,26 2 8 30 18 8 2	69 Tu 168,934 2 8 31 18 8 2	70 Yb 173,04 2 8 32 18 8 2	71 Lu 174,97 2 9 32 18 8 2

НИДЫ

97 Bk [247] 2 9 26 32 18 8 2	98 Cf [251] 2 8 28 32 18 8 2	99 Es [254] 2 8 29 32 18 8 2	100 Fm [253] 2 8 30 32 18 8 2	101 Md [256] 2 8 31 32 18 8 2	102 No [254] 2 8 32 32 18 8 2	103 [257] 2 9 32 32 18 8 2

ЧИСЛА НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ

Н. Л. ГЛИНКА

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ИЗДАНИЕ ОДИННАДЦАТОЕ

*Допущено Главным управлением технологических вузов
Министерства высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для нехимических вузов*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1964 ЛЕНИНГРАД

УДК 546.0(075.8)
Г 54

Книга является учебным пособием по общей химии для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений. Ею могут также с успехом пользоваться учащиеся химических техникумов и лица, самостоятельно изучающие основы химии.

В книге систематически изложен теоретический и фактический материал курса общей химии. Значительное внимание уделено химической технологии и химической промышленности.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва К-12, Новая площадь, д. 10, подъезд 11, Издательство «Химия».

Николай Леонидович Глинка
Общая химия. М. Издательство «Химия», 1964 г.
688 с.

Редактор *Л. В. Бровкин* Техн. редактор *Е. Г. Шпак*

Т07239. Подписано к печати 26/V 1964 г. Бумага $60 \times 90^1/_{16}$ — 21,5 бум. л. — 43 печ. л. Уч.-изд. л. 43,4. Тираж 250 000 экз. Цена 1 р. 40 к. Заказ № 807.

Ленинградская типография № 1 «Печатный Двор» имени А. М. Горького «Главполиграфпрома» Государственного комитета Совета Министров СССР по печати, Гатчинская, 26.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ К ОДИННАДЦАТОМУ ИЗДАНИЮ

Книга «Общая химия», выдержавшая ряд переизданий, хорошо известна в нашей стране. Ею пользуются как учебным пособием студенты различных вузов, учащиеся техникумов и старших классов средней школы, а также лица, самостоятельно изучающие основы химии.

Понятно, что всестороннее удовлетворение всех запросов, предъявляемых к книге столь широким кругом читателей, вряд ли осуществимо. Книга рассчитана на то, чтобы дать читателю минимум знаний, без которого невозможно получить представление о значении той или иной отрасли химии или химической технологии и приступить к более глубокому изучению специальных разделов химии.

При подготовке книги к настоящему изданию текст ее был тщательно просмотрен. При этом был исключен устаревший материал и часть сведений, которые за последние годы перешли в школьные учебники. Небольшому изменению подверглась и общая структура книги. Все это дало возможность несколько сократить ее объем.

В книге отражены решения декабрьского (1963 г.) Пленума ЦК КПСС, наметившего грандиозную программу развития химической промышленности в нашей стране. В связи с этим были расширены разделы книги, посвященные тем отраслям химии, прогресс которых является определяющим в развитии народного хозяйства в ближайшие годы.

В книгу внесены поправки, вызванные переходом на новую международную систему единиц измерения (СИ), и исправления, обусловленные введением новой шкалы атомных весов (относительных атомных масс), в основу которой положен изотоп углерода с массой атома, равной двенадцати.

Автор и издательство надеются, что новое издание книги будет, как и предыдущие, способствовать распространению химических знаний среди самого широкого круга трудящихся нашей страны.

Ввиду болезни автора подготовка книги к настоящему изданию и внесение в нее необходимых исправлений и добавлений проведены канд. хим. наук Л. В. Бровкиным, которому автор выражает свою глубокую признательность.

Автор
Издательство

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

1. Материя и ее движение. Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его различных форм и многообразием происходящих в нем явлений.

Вся природа, весь мир, объективно существуют вне и независимо от сознания человека. Мир материален; все существующее представляет собой различные виды движущейся материи. Материя же «есть то, что̀, действуя на наши органы чувств, производит ощущение; материя есть объективная реальность, данная нам в ощущении» *.

Нельзя представить себе материю, природу неподвижными, в состоянии покоя. Весь общественно-исторический опыт практической деятельности человека показывает, что материя всегда находится в состоянии непрерывного движения, изменения, развития.

Движение, как постоянное изменение, присуще всей материи в целом и каждой мельчайшей ее частице. Говоря о движении материи, мы не должны понимать его узко механически, как простое перемещение частиц в пространстве. Формы движения материи чрезвычайно разнообразны. Нагревание и охлаждение тел, излучение света, электрический ток, химические превращения, жизненные процессы и, наконец, мысль — все это только различные формы движения материи. Одни формы движения материи могут переходить в другие. Так, механическое движение легко переходит в тепловое, тепловое в химическое, химическое в электрическое и т. д. Эти переходы свидетельствуют об единстве и непрерывной связи качественно различных форм движения.

При всех разнообразных переходах одних форм движения в другие точно соблюдается основной закон природы — закон вечности материи и ее движения. Этот закон распространяется на все конкретные виды материи и все формы ее движения; ни один вид материи и ни одна форма движения не могут быть получены из ничего и превращены в ничто. Материя и ее движение неуничтожимы и несотворимы; вечно изменяясь, они вечно существуют. Это положение подтверждено всем многовековым развитием естествознания.

---

* В. И. Ленин, Соч., изд. 4-е, т. 14, стр. 133.

Естествознание имеет своим предметом вечно движущуюся, вечно изменяющуюся материю. Оно рассматривает взаимные превращения, изменения и развитие конкретных видов материи, вскрывает закономерности явлений природы и связь между ними. Изучение и познание этих закономерностей дает человеку возможность управлять явлениями природы и преобразовывать природу в желаемом направлении.

Отдельные формы движения материи изучаются различными науками: физикой, химией, биологией и другими. Общие же законы развития природы рассматриваются материалистической диалектикой.

2. Вещества и их изменения. Предмет химии. Каждый отдельный вид материи, обладающий при определенных условиях постоянными физическими свойствами, как-то вода, железо, сера, известь кислород и т. д., в химии называют в е щ е с т в о м. Каждое вещество характеризуется определенными свойствами. Возьмем, например, кусок серы. Исследуя его, прежде всего отмечаем, что это вещество светло-желтого цвета, хрупкое, имеет кристаллическое строение, нерастворимо в воде. Далее, определяя плотность серы, находим ее равной 2,07 *г/см*^{3}. Подвергая серу нагреванию, устанавливаем, что она плавится при 112,8 °С, и т. д. Все эти характерные особенности серы являются ее физическими свойствами.

Величины, количественно выражающие физические свойства вещества — плотность, температуру плавления, растворимость и др., имеющие при определенных условиях постоянные значения, называются ф и з и ч е с к и м и к о н с т а н т а м и (от латинского слова constans — постоянный).

Для установления свойств вещества необходимо иметь его возможно более чистым, так как даже незначительные примеси могут изменить числовые значения констант изучаемого вещества. Только чистое вещество обладает определенными, постоянными свойствами.

Вещества в чистом виде в природе встречаются очень редко. В большинстве случаев природные вещества представляют собой смеси, состоящие иногда из очень большого числа различных веществ. Так, например, природная вода всегда содержит небольшое количество минеральных солей. Когда одно из веществ содержится в смеси в преобладающем количестве, то вся смесь носит его название. При этом иногда указывается, какие примеси и в каком количестве содержатся в основном веществе. Если количество примесей настолько ничтожно, что они не могут служить помехой при исследовании или применении данного вещества, то такое вещество называют «химически чистым».

Абсолютно чистые вещества не известны. Условно говорят о «химически чистой» соляной кислоте или о «химически чистой»

азотной кислоте, понимая под этим раствор, в котором не содержится ничего, кроме кислоты и воды. В отличие от «химически чистых» кислот «технические» кислоты содержат, кроме воды, различные примеси.

Чистое вещество всегда однородно, смеси же могут быть однородными или неоднородными.

Однородными условно называют смеси двух или нескольких веществ, в которых ни непосредственно, ни при помощи микроскопа нельзя обнаружить частиц этих веществ вследствие ничтожно малой их величины. Такими смесями являются смеси газов, многие жидкости, некоторые сплавы и др.

Примерами неоднородных смесей могут служить различные горные породы, почва, мутная вода, пыльный воздух и т. д.

Не всегда неоднородность смеси сразу заметна, в некоторых случаях ее можно обнаружить только при помощи микроскопа. Например, кровь с первого взгляда представляется совершенно однородной красной жидкостью, но при рассматривании ее в микроскоп видно, что она состоит из бесцветной жидкости, в которой плавают красные и белые тельца.

Повседневно мы можем наблюдать, что вещества подвергаются различным изменениям: вода, пролитая на пол, «высыхает», превращаясь в невидимый пар; стальной предмет во влажном воздухе покрывается ржавчиной: дрова в печи сгорают, оставляя лишь небольшую кучку пепла; опавшие листья деревьев постепенно истлевают, превращаясь в темную массу перегноя, и т. д.

Когда свинцовая пуля, вылетевшая из ствола винтовки, ударяется о камень, она нагревается так сильно, что свинец плавится, превращаясь в жидкость. Здесь механическое движение пули переходит в тепловое движение частиц свинца, но этот переход не сопровождается химическим изменением свинца — твердый и жидкий свинец представляют собой одно и то же вещество, только находящееся в различных агрегатных состояниях. Никакого нового вещества при этом превращении не образуется.

Иначе обстоит дело, когда свинец в результате продолжительного нагревания превращается в окись свинца (глет). В этом случае вместо свинца получается совершенно новое вещество с другими свойствами, качественно отличное от свинца. Точно так же при ржавлении стали, горении дров, гниении листьев образуются новые вещества, не похожие на первоначальные.

Явления, сопровождающиеся коренными изменениями вещества, при которых из одних веществ образуются другие, новые вещества, называются химическими. Изучением таких явлений занимается химия. Следовательно, *химия есть наука о превращениях веществ. Она изучает состав и строение веществ, зависимость свойств вещества от его состава и строения, условия и пути превращения одних веществ в другие.*

Химические изменения всегда сопровождаются изменениями физическими. Поэтому химия теснейшим образом связана с физикой. Очень тесно связана химия и с биологией, поскольку всякий жизненный процесс сопровождается непрерывными химическими превращениями веществ в организме, непрерывным обменом веществ между организмом и окружающей его средой. Однако, хотя химические явления и связаны с физическими, так же как биологические связаны с химическими и физическими, химия не может быть сведена к физике, а биология к физике и химии, так как каждая форма движения материи имеет свои особенности.

В химии, как и в других науках, изучение всякого явления начинается прежде всего с его наблюдения и описания. Но наука не ограничивается одним только описанием наблюдаемых явлений; ее важнейшей задачей является их объяснение. В поисках объяснений явлений мы стараемся глубже проникнуть в их сущность, выяснить причины, вызывающие их, установить условия, при которых они могут происходить. Для этого приходится искусственно воспроизводить различные явления в наиболее удобных для их изучения условиях и обстановке. Такое искусственное воспроизведение явления называется опытом. Чаще всего опыт производится для проверки справедливости мыслей или предположений, возникающих при изучении явления. Предположения, выдвигаемые для объяснения данного явления, устанавливающие его связь с другими, ранее изученными явлениями, объединяющие несколько явлений одной общей идеей, называются гипотезами. Если следствия, логически вытекающие из сделанного предположения, подтверждаются опытом, если гипотеза не только объясняет данное явление, но и позволяет делать обобщающие выводы, позволяет предугадывать новые явления, то гипотеза становится теорией. Если же опыт не подтверждает выдвинутую гипотезу, то она отбрасывается.

Теория, являясь широким обобщением опыта, значительно облегчает изучение явлений, позволяет понять их глубже и правильней. В то же время она дает направление и указания для постановки новых опытов, имея, таким образом, не только познавательное, но и методологическое значение. Теория позволяет вести исследования не вслепую, а планомерно, руководствуясь определенной точкой зрения, опираясь на уже установленные закономерности.

Особенно важными теоретическими обобщениями в химии, обеспечившими успехи этой науки, являются: атомно-молекулярное учение, теория химического строения, периодический закон и периодическая система химических элементов.

3. Значение химии. Химия в народном хозяйстве СССР. В современной жизни, особенно в производственной деятельности человека, химия играет исключительно важную роль. Нет почти ни

одной отрасли производства, не связанной с применением химии. Природа дает нам лишь исходное сырье — дерево, руду, соль, каменный уголь, нефть и др. Подвергая природные материалы химической переработке, получают разнообразные вещества, необходимые для сельского хозяйства, для изготовления промышленных изделий и для домашнего обихода — минеральные удобрения, металлы, пластические массы, краски, различные кислоты, лекарственные вещества, мыло, соду и т. д. Для химической переработки природного сырья необходимо прежде всего знать общие законы превращения веществ, а эти знания дает нам химия.

Химия занимается также вопросами наиболее экономного использования природных материалов, утилизации побочных продуктов и отбросов производства, изыскивает новые, более эффективные способы получения различных веществ и т. д.

В царской России не существовало крупной химической промышленности. Немногочисленные химические заводы имели полукустарный характер, большинство их принадлежало иностранцам или находилось в зависимости от иностранного капитала. Обслуживались эти заводы по преимуществу иностранными специалистами — инженерами, техниками, мастерами. Отсутствие развитой химической промышленности сильно сказывалось на состоянии русской химической науки, не имевшей материальной базы для своего развития. Творческая научная деятельность, научные исследования лишь в редких случаях встречали поддержку со стороны государства. Однако, несмотря на крайне неблагоприятные условия работы, русские ученые-химики внесли крупнейший вклад в мировую химическую науку.

Великая Октябрьская революция, в корне устранившая причины, задерживавшие рост русской науки, создала все условия для ее свободного развития. Уже в первые годы существования молодой Советской республики, в тяжелые годы разрухи и гражданской войны, химической науке была оказана правительством громадная помощь. Были организованы первые научно-исследовательские институты и лаборатории, сыгравшие выдающуюся роль в развитии советской химической науки и промышленности. В дальнейшем число их стало быстро возрастать. Во много раз увеличилось также число химических учебных заведений. В университетах и институтах развернулась в крупных масштабах научно-исследовательская работа как теоретического, так и прикладного характера, охватывающая все отрасли химии.

В нашей стране имелись огромные запасы минерального сырья, но они не были достаточно разведаны, и химическая промышленность царской России в значительной мере пользовалась сырьем, ввозимым из-за границы. Поэтому не случайно, что первый период развития советской химической промышленности был связан с интенсивной разведкой сырьевых ресурсов. Благодаря работам рус-

ского химика Н. С. Курнакова и изысканиям геолога П. И. Преображенского в Советском Союзе были обнаружены близ Соликамска богатейшие месторождения калийных солей, значительно превосходящие все европейские месторождения, вместе взятые. В 1924 г. экспедиция, руководимая А. Е. Ферсманом, открыла колоссальные залежи фосфатного сырья — апатитов на Кольском полуострове в Хибинских горах.

За годы предвоенных пятилеток в СССР практически заново была создана мощная химическая промышленность. Были построены горнохимические комбинаты на базе отечественных месторождений фосфатов и калийных солей, заводы минеральных удобрений, синтетического аммиака, синтетического каучука, карбида кальция, пластических масс, резино-технических изделий и др. Возникло производство искусственного волокна, новых видов красителей, фармацевтических препаратов, кинопленки. К 1941 г. химическая промышленность по выпуску продукции превысила дореволюционный уровень более чем в 20 раз.

В годы Великой Отечественной войны наша химическая промышленность понесла большой ущерб, но уже к концу первой послевоенной (четвертой) пятилетки разрушенные заводы в основном были восстановлены, и уровень производства в 1950 г. увеличился по сравнению с довоенным в 1,8 раза.

В послевоенные годы значительно расширились такие отрасли химической промышленности, как азотная, калийная, пластических масс, синтетического каучука, органического синтеза, хлора и его производных. Было создано производство синтетических волокон, синтетического этилового спирта, органических препаратов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и др. Общий выпуск продукции химической промышленности в 1957 г. увеличился в 5 раз по сравнению с 1940 г.

Особенно возросли темпы роста химической промышленности после майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС. В процессе осуществления мероприятий, намеченных этим Пленумом, за пять лет семилетки было построено 35 новых заводов и введено в строй более 250 крупных химических производств. Пуск новых заводов и установок и интенсификация действующих производств позволили увеличить за пять лет выпуск химической продукции на 89% (вся промышленная продукция выросла за это время на 58%). За эти годы производство минеральных удобрений выросло в 1,6 раза, химических волокон в 1,9 раза, пластических масс и синтетических смол в 2,3 раза. Значительно увеличилась выработка серной кислоты, синтетического каучука, автомобильных шин и другой продукции. Капитальные вложения в химическую промышленность составили за пять лет семилетки 5,3 млр. руб., что почти в 1,5 раза больше капитальных вложений в химическую промышленность за предыдущие 40 лет.

Всемерное развитие химической промышленности является важнейшей предпосылкой технического прогресса. Применение химических материалов дает возможность осуществить качественные преобразования как в промышленности, так и в сельском хозяйстве. Эти преобразования позволят увеличить выпуск продукции, повысить ее качество, обеспечить рост накоплений для расширенного воспроизводства и дальнейшего улучшения благосостояния народа. Таким образом, *химическая промышленность является самой революционизирующей отраслью народного хозяйства, оказывающей решающее воздействие на развитие всей экономики*. Исходя из этого, декабрьский (1963 г.) Пленум ЦК КПСС наметил грандиозную программу ускоренного развития химической промышленности на ближайшие годы. Общий объем химической продукции намечено увеличить за семилетие (1964—1970 гг.) в 3—3,3 раза. Для этого будет построено около 200 новых и реконструировано около 500 имеющихся предприятий. Производство минеральных удобрений возрастет к 1970 г. до 70—80 млн. *т*, т. е. по отношению к 1963 г. в 3,5—4 раза.

Рост производства минеральных удобрений позволит значительно расширить их применение в сельском хозяйстве, что приведет к резкому повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Намечено организовать производство новых видов концентрированных минеральных удобрений и новых, более эффективных ядохимикатов для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. В крупных промышленных масштабах будет организовано производство химикатов для борьбы с сорняками (гербицидов), что позволит значительно сократить затраты труда по уходу за посевами сельскохозяйственных культур.

Огромное значение имеет резкое повышение использования природных газов, попутных газов нефтедобычи и газов нефтепереработки для производства синтетического каучука, этилового спирта, моющих средств и других химических продуктов. В течение ближайших лет будет полностью прекращен расход пищевого сырья на технические цели. Это позволит высвободить для народного потребления несколько миллионов тонн зерна и картофеля, а также значительное количество пищевых жиров.

Не менее важные задачи поставлены перед химической промышленностью в области расширения ассортимента и увеличения выпуска синтетических материалов для машиностроения, радио- и электротехники, авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности. Новые синтетические материалы не только заменяют природные; их применение дает возможность поднять технический уровень производства во многих отраслях промышленности. Например, применение кремнийорганических изоляционных материалов в электропромышленности позволяет увеличить срок службы некоторых двигателей в 8 раз и повысить их мощность на 35—65 %

при сохранении тех же размеров. Пластические массы не только с успехом заменяют цветные металлы, но часто являются и самостоятельными конструкционными материалами, обладающими рядом преимуществ по сравнению с металлами. Широкое применение пластических масс в машиностроении приведет к упрощению технологических процессов, уменьшению веса машин и изделий. Весьма большое применение найдет использование синтетических материалов в строительстве— для изготовления строительных деталей, труб, в качестве отделочных и изолирующих материалов и т. д. В 1970 г. производство пластических масс и синтетических смол достигнет 3,5—4 млн. *т*, т. е. увеличится по сравнению с 1963 г. в 6—7 раз.

Развитие химической промышленности открывает большие возможности для производства красивых, прочных и дешевых товаров народного потребления — тканей, трикотажа, обуви и т. п. Постановлением декабрьского (1963 г.) Пленума ЦК КПСС намечено довести в 1970 г. выработку различных химических волокон до 1,35 млн. *т*, т. е. увеличить ее по сравнению с 1963 г. в 4,4 раза.

Развитие химической индустрии будет обеспечивать также все возрастающие темпы химизации народного хозяйства — прогрессирующего применения химических материалов и продуктов в промышленности и сельском хозяйстве, а также широкого использования химических методов производства во всех отраслях народного хозяйства.

4. Зарождение химии и ее первоначальное развитие. Химия, как и другие науки, возникла в процессе практической деятельности человека.

Добывая средства существования, человек постепенно познавал причины различных явлений, находил возможности использовать некоторые превращения веществ. Тысячелетия тому назад люди уже умели получать много полезных материалов. Умели выплавлять металлы из руд, изготовлять и применять различные сплавы, варить стекло и изготовлять из него разные изделия. В Египте, который по развитию техники являлся одной из самых передовых стран древнего мира, уже задолго до нашей эры процветали многие ремесла, основанные на использовании химических процессов. Египтяне выплавляли железо из руд, получали цветные стекла, дубили кожу, извлекали из растений лекарства, краски, душистые вещества и т. д. Еще раньше началось развитие различных химических производств в других странах древней культуры — Индии и Китае.

Конечно, разрозненные химические сведения еще не составляли науку, но наряду с наблюдением природных явлений они создавали основу для размышлений о строении материи и ее пре-

вращениях. В дошедших до нас памятниках древней индусской философии ясно выражена идея о том, что вселенная построена из небольшого числа простых веществ.

Более широкое и цельное философское воззрение на природу сложилось в древней Греции. Здесь впервые возникла мысль, что основа всех веществ едина, что все разнообразные вещества, из которых построен мир, — это лишь различные формы одного и того же начала. Одни из греческих философов учили, что все существующее произошло из воды. По мнению других — основой мира является воздух. Третьи принимали за начало всех вещей огонь. В пятом веке до нашей эры Эмпедокл, объединив идеи своих предшественников, добавил к указанным ими трем основным видам материи — землю и допустил существование четырех начал, которые он назвал элементами.

В том же веке возникло и совершенно иное философское направление, пытавшееся объяснить строение материи. Представителями этого направления являлись Левкипп и его ученик Демокрит — крупнейшие материалисты древности. По учению Демокрита, все тела природы построены из мельчайших твердых непроницаемых и неделимых частиц, которые он называл атомами. Атомы так малы, что их нельзя видеть. Они могут быть бесконечно разнообразны по форме и величине, но все состоят из одной и той же материи. В мире нет ничего, кроме атомов и пустого пространства между ними. Различие между веществами зависит только от различия в числе, форме и порядке расположения атомов, из которых они образованы. Атомы обладают способностью вечного движения. Движением атомов объясняется сжатие тел при охлаждении и расширение при нагревании, смешивание с водой при растворении и другие явления. Всякое изменение состоит лишь в соединении и разделении атомов.

Материалистическое учение Демокрита далеко опередило взгляды его современников, но не получило всеобщего признания. Развивавшаяся впоследствии философия стремилась объяснить все явления, исходя из абстрактных качеств вещества. В основу этой философии легло учение Аристотеля (384—322 гг. до нашей эры), оказавшее большое влияние на направление развития естествознания в последующие века.

Аристотель считал, что в основе всего материального бытия лежит первоматерия. Она вечна, не может возникнуть из ничего и превратиться в ничто, ее количество в природе неизменно. Первоматерии присущи четыре основные качества, воспринимаемые нашими чувствами и попарно противоположные друг другу: тепло и холод, сухость и влажность. Разнообразие веществ зависит от сочетания этих качеств в различных пропорциях. Комбинируя качества попарно, Аристотель приходит к четырем элементам Эмпедокла — земле, воде, огню и воздуху (рис. 1).

По представлениям Аристотеля, основные качества не связаны нераздельно с первичной материей — их можно отнимать у нее или прибавлять к ней. Так, например, нагревая воду, мы отнимаем от нее холод и придаем ей тепло, вода испаряется, т. е. превращается, как считал Аристотель, в воздух. Из этого делался вывод, что один элемент может перейти в другой. Искусство создания различных веществ сводилось, таким образом, к соединению определенных качеств.

Греческие философы создавали общие представления о происходящем в природе, опираясь только на наблюдения; производительные силы общества были еще очень далеки от того уровня, когда могла бы возникнуть точная наука, основанная на эксперименте.

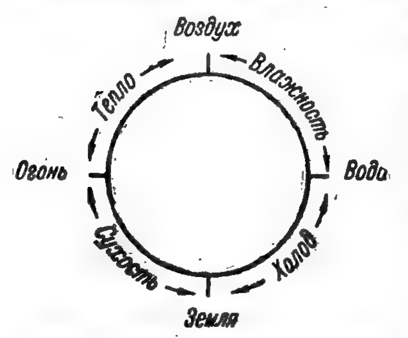


Рис. 1. Элементы Аристотеля.

В то время как в Греции философы главное свое внимание сосредоточили на отвлеченных теориях, стараясь понять внутреннее строение материи, в других странах шло постепенное накопление практических сведений о химических превращениях.

По общепринятому теперь мнению, химия как собрание различных сведений, часто облеченных в мистическую форму, возникла в начале нашей эры в Александрии — городе, расположенном в дельте Нила. Александрия являлась огромным торговым и культурным центром, куда стекались люди и товары из всех стран античного мира. Там концентрировались и оттуда распространялись практические знания, существовавшие в Египте с древнейших времен, и находили развитие философские идеи античной Греции. Трактаты, написанные в Александрии в первом веке, содержали много химических сведений, изображения химических аппаратов, описания операций прокаливания, возгонки, фильтрования, растворения, кристаллизации. Там же возникла идея о возможности превращения неблагородных металлов в золото, идея, которая надолго увлекла химию на путь бесплодных исканий, затормозив ее развитие.

После завоевания в седьмом веке Египта и других стран Востока арабами часть накопленных в Александрии практических химических знаний все же сохранилась. Арабы воспользовались ими, а в дальнейшем открыли и изучили много новых веществ, в том числе азотную кислоту и различные соли. Употреблявшееся александрийскими учеными слово «химия» путем прибавления к нему арабской приставки «ал» превратилось в «алхимию». Арабские ученые оставили ряд книг, содержащих описания различных химических опытов и много практических сведений.

Завоевание арабами Южной Испании способствовало проникновению в Западную Европу практических химических знаний; вместе с ними проникла также и идея о превращении неблагородных металлов в золото. Средние века проходят в Европе в бесплодных попытках осуществить эту идею. В истории химии этот период носит название алхимического. Научная мысль всецело находилась тогда под влиянием и контролем католической церкви. Господствующим учением являлось извращенное духовенством учение Аристотеля. Всякое сомнение в этом учении и в других установленных церковью догмах жестоко преследовалось. Полный застой в науке и упадок знаний характерны для средних веков.

«От древности, — писал Энгельс, — в наследство остались Эвклид и солнечная система Птолемея, от арабов — десятичная система счисления, начала алгебры, современное начертание цифр и алхимия, — христианское средневековье не оставило ничего» *.

В этот период вместо подлинной химии пышно расцвела алхимия, ставившая своей целью получение золота из неблагородных металлов. Все усилия алхимиков были направлены на поиски таинственного «философского камня», который, по их мнению, обладал чудесным свойством не только превращать неблагородные металлы в золото, но и исцелять болезни, возвращать молодость и удлинять жизнь.

В отличие от арабской алхимии, сыгравшей положительную роль в развитии науки, алхимия в Западной Европе представляла собой реакционное, антинаучное течение, служившее исключительно интересам церкви и феодалов.

Перелом в развитии химии начался только в так называемую эпоху Возрождения. В это время, характеризующееся возникновением в Европе капиталистических отношений, жизнь выдвигает перед химией много новых практических задач. Опыты применения химических препаратов при лечении болезней привели к созданию нового направления в химии, получившего название ятрохимии (медицинской химии). Основателем его был швейцарский врач Парацельс, считавший основной целью химии приготовление лекарств. Успешные результаты, достигнутые Парацельсом, применившим химические препараты в своей медицинской практике, доставили ему громкую известность и привлекли к химическим исследованиям многих врачей. Новое направление оттеснило на задний план «проблемы» алхимиков и внесло разумное начало в изучение химических превращений. К этому же времени относятся работы Агриколы, заложившие основы металлургии и открывшие для химии новую, весьма обширную область применения.

Хотя химики этого периода еще находились под влиянием учения Аристотеля и разделяли многие заблуждения алхимиков,

---

* Ф. Энгельс, Диалектика природы, Госполитиздат, 1952, стр. 5.

в том числе и веру в философский камень, все же их работы дали возможность значительно углубить имевшиеся химические знания.

На Руси алхимия не имела распространения. Русская практическая химия вплоть до семнадцатого века развивалась почти независимо от Западной Европы. Обмен химическими знаниями происходил главным образом со странами Ближнего Востока (Византией, Арменией и др.). Русские мастера своими наблюдениями и изобретениями расширяли получаемые практические сведения и способствовали дальнейшему развитию химических знаний. Накопленный русскими химиками опыт был отчасти отражен в многочисленных рецептурных сборниках, носивших на Руси названия «травников», «цветников», «уставов», «лечебников» и т. п.

Только в семнадцатом веке химия начинает освобождаться от схоластического подхода к изучению природы и строить свои выводы на основе точного эксперимента. Начало этому новому направлению в химии было положено Робертом Бойлем (1627—1691).

Бойль первый применил в химии новый метод исследования, в основе которого лежало представление о том, что познания возникают из обобщения данных опыта и закономерностей, наблюдаемых в явлениях природы. Задача химика, — говорил Бойль, — заключается в том, чтобы ставить опыты, собирать наблюдения и не выдвигать ни одной теории без тщательного исследования относящихся к ней явлений. Цель химии — познание строения тел, а средство этого познания — химический анализ, состоящий в разложении тел на элементы. Но элементы Бойля не имеют ничего общего с аристотелевскими элементами. По учению Бойля, элементами следует считать «те простейшие тела, из которых составлены сложные тела и к которым мы в конце концов приходим, разлагая последние». Теоретические взгляды Бойля на химические элементы изложены им в книге «Скептик-химик», где он подвергает резкой критике представления алхимиков и их учение о превращении металлов.

Работы Бойля и особенно его метод исследования оказали большое влияние на дальнейшее развитие химии. Однако потребовалось еще около 100 лет, чтобы химия окончательно избавилась от ига аристотелевского понимания материи, столько лет тормозившего развитие науки, и вышла на путь строго научного изучения явлений. Этот период характеризуется господством в химии так называемой флогистонной теории, созданной в конце семнадцатого века немецким химиком Шталем.

Появление флогистонной теории было вызвано необходимостью объяснения процессов горения, окисления и восстановления металлов, что в связи с развитием металлургии в семнадцатом веке, привлекло к себе особое внимание химиков. Согласно этой теории, все горючие вещества, в том числе и металлы, содержат общее огневое начало — флогистон. При сжигании горючих веществ или при

накаливании металлов флогистон улетучивается и в остатке получается землистое вещество — окалина. Следовательно, горение есть разложение вещества на флогистон и землистый остаток. Например:

цинк = флогистон + окалина цинка

Вещества, оставляющие при горении очень мало землистого остатка, как, например, уголь, состоят почти из чистого флогистона. Негорючему веществу — окалине можно придать флогистон, накаливая ее с богатым флогистоном углем, тогда окалина переходит в металл:

окалина цинка + флогистон = цинк

Развитию флогистонной теории не помешал даже такой казалось бы явно противоречащий ей факт, как увеличение массы металлов при горении. Приверженцы теории объясняли это особой легкостью флогистона, который в противоположность всем остальным телам не притягивается к земле, а отталкивается от нее. Поэтому, чем больше флогистона содержит тело, тем оно легче. Наоборот, теряя флогистон, тело становится тяжелее. Подобным же образом пытались обходить и другие противоречия. Например, необходимость воздуха для горения объясняли тем, что флогистон не просто исчезает при горении, но соединяется с воздухом или какой-то его частью. Если воздуха нет, то горение прекращается, потому что флогистону не с чем соединяться.

Флогистонная теория долгое время пользовалась всеобщим признанием. Она позволила систематизировать большинство известных в то время фактов и давала возможность решать новые проблемы, выдвигаемые практикой. Однако, как и всякая ложная теория, создающая иллюзию объяснения вместо вскрытия действительных причин явлений, флогистонная теория стала в конце концов тормозом для развития химии, не позволяя ей окончательно избавиться от остатков алхимических представлений.

5. Закон сохранения массы вещества. Теория флогистона была опровергнута и окончательно отброшена во второй половине восемнадцатого века в результате введения в химию точных методов исследования, начало которым было положено трудами М. В. Ломоносова.

М и х а и л В а с и л ь е в и ч Л о м о н о с о в родился 8 ноября 1711 г. в деревне Денисовке близ г. Холмогоры Архангельской губ. в семье рыбака-помора. Обучившись чтению и письму у одного грамотного односельчанина, Ломоносов скоро перечитал все книги, какие только мог достать в деревне. Огромная любознательность и страстная тяга к знанию побудили его в возрасте 19 лет покинуть родную деревню. Зимою 1730 г. Ломоносов пешком и почти без денег отправился в Москву, где добился зачисления в Славяно-греко-латинскую академию — единственное в то время в Москве высшее учебное заведение.

Суровая обстановка в академии и тяжелое материальное положение не сломили стремления молодого Ломоносова к знаниям. Блестящие способности

и упорный труд позволили ему за четыре года пройти программу семи классов академии. Последний класс Ломоносов не окончил, так как был переведен, в числе двенадцати лучших учеников, в Петербург для обучения в университете при Академии наук.

Меньше чем через год после переезда в Петербург Ломоносов был направлен за границу для изучения металлургии и горного дела. В 1741 г. после возвращения на родину Ломоносов был назначен адъюнктом Академии по физическому классу, а вскоре стал профессором химии и полноправным членом Российской Академии наук.

Ломоносов принадлежал к числу тех редких, исключительно одаренных натур, научные идеи которых на многие десятилетия опережают свою эпоху. Его кипучая научная и практическая деятельность отличалась поразительной широтой и разносторонностью. Характеризуя эту деятельность, академик Вавилов в 1947 г. писал: «Только теперь, спустя два века, можно с достаточной полнотой охватить и должным образом оценить все сделанное этим удивительным богатырем науки. Достигнутое им одним в областях физики, химии, астрономии, приборостроения, геологии, географии, языкознания, истории достойно было бы деятельности целой Академии» *.



Михаил Васильевич Ломоносов
(1711—1765)

Ломоносов впервые определил химию как науку, в то время как его современники — западноевропейские химики рассматривали ее как описание операций, при помощи которых можно овладеть искусством «разлагать смешанные тела (т. е. сложные вещества) на их составные части или получать тела соединением составных частей». Ломоносов указывал, что предметом химии являются не сами химические операции, а то, что происходит «в смешанных телах» при химических операциях.

По Ломоносову, «химия — наука об изменениях, происходящих в смешанном теле...» **. Эту науку Ломоносов представлял себе как химические факты, объединенные математическим способом изложения и приведенные в систему на основе представлений о строении вещества. Человек, обладающий знанием внутренней природы вещества, «может объяснить все возможные изменения его, и в том числе разделение, соединение и т. д.». «Истинный химик должен быть теоретиком и практиком»,— говорил Ломоносов. Точные опыты с чистыми веществами, с применением «меры и весов», должны сопровождаться теоретическим анализом результатов. Ломоносов указывал, какое важное значение имеет при этом представление о строении вещества: «Во тьме должны обращаться физики, и особливо химики, не зная внутреннего нечувствительных частиц строения». Опередив на десятилетия своих современников, Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, предвосхитившую современное атомно-молекулярное учение.

Ломоносов считал своей «главной профессией» химию, но он был в то же время и первым замечательным русским физиком.

Ясно представляя необходимость тесной связи между химией и физикой, он считал, что химию следует изучать при помощи физики и что химические

* С. И. Вавилов, Тридцать лет советской науки, Госполитиздат, 1947, стр. 6.

** М. В. Ломоносов, Избранные философские произведения, Госполитиздат, 1950, стр. 84.

явления могут получить правильное истолкование только на основе физических законов. В «Слове о пользе химии» Ломоносов писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так соединены между собою, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

Применяя физику для объяснения химических явлений, Ломоносов заложил основы новой науки — физической химии. В «Курсе истинной физической химии» он впервые дал четкое определение этой дисциплины: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при помощи химических операций» *.

Ломоносов был не только гениальным естествоиспытателем, но и философом-материалистом. Рассматривая явления природы, он решал основной вопрос философии — об отношении мышления к бытию — материалистически.

Глубоко веря в могущество человеческого знания, Ломоносов все годы своего пребывания на посту академика неутомимо боролся за распространение просвещения в России, за процветание русской науки. В частности, по настоянию Ломоносова и по его проекту в 1755 г. был открыт первый в России Московский университет, ставший впоследствии одним из центров русского просвещения и науки.

Одним из главных вопросов, занимавших всех химиков в то время, был вопрос о природе огня и сущности процессов горения и обжигания металлов. Флогистонная теория объясняла эти процессы тем, что обжигаемые металлы теряют флогистон. Наряду с флогистонной теорией широкое распространение имела теория, предложенная в 1673 г. Бойлем, согласно которой при обжигании металлов тончайшая «материя огня» проникает в металлы и, соединяясь с ними, вызывает увеличение их веса.

Ломоносов весьма скептически относился ко всякого рода невесомым «материям», перемещением которых в то время объясняли явления тепла и холода, электричества и света. В своей диссертации «Размышления о причине тепла и холода», доложенной Академии в 1745 г., он подвергает резкой критике теорию «теплотворной материи» или «теплорода», доказывает невозможность существования такой материи и излагает разработанную им механическую теорию тепла, объясняющую тепловые явления движением мельчайших частичек, образующих все тела. В этой же работе Ломоносов впервые высказывает мысль о том, что увеличение массы металлов при прокаливании может происходить не от проникновения в них «материи огня», как предполагал Бойль, но от соединения металлов с окружающим воздухом. Эта же мысль в более категорической форме выражена Ломоносовым в 1748 г. в его письме к знаменитому математику Эйлеру, где, разбирая опыты Бойля с обжиганием металлов, он пишет: «Нет никакого сомнения, что частички воздуха, непрерывно текущего над обжигаемым телом, соединяются с ним и увеличивают вес его» **.

* М. В. Ломоносов, Избранные философские произведения, Госполитиздат, 1950, стр. 186.
** Там же, стр. 168.

Позднее, добившись после долгих усилий организации при Академии наук химической лаборатории, Ломоносов приступает к опытной проверке своих предположений. С этой целью он решает прежде всего проверить опыты Бойля с обжиганием металлов.

Бойль прокаливал металлы в запаянных стеклянных ретортах. Когда на металле получалось некоторое количество окалины, Бойль вскрывал реторты, отмечая при этом вхождение в них воздуха, как доказательство герметичности запайки реторт, после чего взвешивал их. Ломоносов проделал такие же опыты, как и Бойль, с той только разницей, что он взвешивал реторты с металлом до и после прокаливания, не вскрывая их. Сохранилась следующая запись Ломоносова об этих опытах:

«Делал опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металла от чистого жару. Оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере».

Из опытов Ломоносова прежде всего вытекало, что увеличение массы при обжигании металлов не может быть объяснено ни присоединением к ним «материи огня», как полагал Бойль, ни потерей ими флогистона, как утверждали флогистики. В то же время, вскрывая сосуды по окончании опытов, Ломоносов установил, что масса сосудов увеличивается именно потому, что в них входит воздух. Тем самым он доказал, что прибавление массы металла при накаливании происходит от соединения металла с воздухом.

Производя опыты накаливания металлов в запаянных сосудах, Ломоносов установил основной закон химических превращений вещества, который в настоящее время формулируется так:

Масса веществ, вступивших в реакцию, всегда равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Этот закон, представляющий собой конкретное приложение общего закона вечности материи к химическим явлениям, носит название закона сохранения массы вещества.

Мысль о том, что вещество вообще не может исчезать или возникать вновь, что количество его во вселенной всегда остается неизменным, была высказана греческими философами еще в пятом веке до нашей эры и принималась многими философами материалистами семнадцатого и восемнадцатого веков как положение, которое не требует никаких доказательств. Однако химики того времени не понимали всей важности этого положения для химии и не обращали внимания на количественную сторону химических процессов.

Ломоносову принадлежит заслуга введения в химию количественных определений. При всех химических опытах он неизменно пользовался весами, всегда определяя количество веществ, взятых для реакции, и веществ, полученных после реакции. При помощи

весов Ломоносов доказал, что при химическом превращении общее количество вещества остается неизменным. Произведенные Ломоносовым опыты накаливания металлов в запаянных сосудах лишь подтвердили то положение, которое он высказал впервые в указанном выше письме к математику Эйлеру, а позднее (1760 г.) в тех же выражениях сформулировал в своем «Рассуждении о твердости и жидкости тел»:

«...все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что, сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте» *.

Таким образом, принцип неуничтожаемости вещества, являвшийся до тех пор только философским умозаключением, был впервые доказан Ломоносовым точными количественными опытами и из гениальной догадки древних материалистов превратился в экспериментально доказанный закон природы.

Закон сохранения массы вещества имеет для химии фундаментальное значение. Он лежит в основе всего учения о превращениях веществ. Пользуясь этим законом, химик постоянно имеет возможность контролировать правильность производимых им исследований, так как отсутствие равенства между массой взятых и полученных веществ указывает на ошибку, допущенную при исследовании.

* М. В. Ломоносов, Избранные философские произведения, Госполитиздат, 1950, стр. 341.

ГЛАВА II

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Введение количественного метода исследования и установление закона сохранения массы вещества имели огромное значение для дальнейшего развития химии. Но прочный научный фундамент химия получила лишь после утверждения в ней атомно-молекулярного учения.

6. Возникновение атомно-молекулярного учения. Основы атомно-молекулярного учения впервые были изложены Ломоносовым. В 1741 г. в одной из своих первых работ — «Элементы математической химии» Ломоносов сформулировал важнейшие положения созданной им, так называемой корпускулярной теории строения вещества.

Согласно представлениям Ломоносова, все вещества состоят из мельчайших «нечувствительных» частичек, физически неделимых и обладающих способностью взаимного сцепления. Свойства веществ и прежде всего их агрегатное состояние обусловлены свойствами этих частичек; различие в свойствах веществ зависит только от различия самих частичек или способа их взаимной связи.

Ломоносов различал два вида таких частиц: более мелкие — «элементы», соответствующие атомам в современном понимании этого термина, и более крупные — «корпускулы», которые мы называем теперь молекулами. По его определению, «Элемент есть часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел... Корпускула есть собрание элементов, образующее одну малую массу» *.

Каждая корпускула имеет тот же состав, что и все вещество. Химически различные вещества имеют и различные по составу корпускулы. «Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом», и «корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе» **.

Из приведенных определений видно, что причиной различия веществ Ломоносов считал не только различие в составе корпускул, но и различное расположение элементов в корпускуле.

Излагая свои взгляды на строение вещества из «нечувствительных» частиц, Ломоносов особенно подчеркивал, что каждая корпускула имеет некоторые конечные, хотя и очень малые размеры, вследствие чего ее нельзя видеть, и обладает определенной массой. Подобно всем физическим телам, корпускулы могут двигаться по законам механики; без движения корпускулы не могут сталкиваться друг с другом, отталкиваться или как-либо иначе действовать друг на друга и изменяться. Движением корпускул, в частности, объясняются такие явления, как нагревание и охлаждение тел. Так как все изменения

---

* М. В. Ломоносов, Избранные философские произведения, Госполитиздат, 1950, стр. 89.

** Там же, стр. 90.

веществ обусловливаются движением корпускул, то химические превращения должны изучаться не только методами химии, но и методами физики и математики.

Однако взгляды Ломоносова в те времена не могли быть проверены опытным путем из-за отсутствия точных данных о количественном составе различных сложных веществ. Поэтому основные положения корпускулярной теории смогли найти подтверждение лишь после того, как химия прошла длительный путь развития, накопила большой опытный материал и овладела новыми методами исследования.

7. Работы Лавуазье. К середине восемнадцатого века аристотелевские взгляды на элементы уже потеряли свое значение, но воздух, вода, различные «земли» (окалины) и огонь под видом «теплорода» или флогистона по-прежнему рассматривались как элементы.

Важное значение для установления точного представления о подлинных химических элементах имело открытие во второй половине этого же века ряда газообразных веществ: водорода, азота, хлора и особенно кислорода. Опираясь на эти открытия, известный французский химик Антуан Лоран Лавуазье разработал кислородную теорию горения, имевшую большое значение для дальнейшего развития химии.

Занимаясь количественным изучением процессов горения, Лавуазье в 1773 г. повторил опыты Ломоносова с накаливанием металлов в запаянных сосудах и получил такие же результаты. Но Лавуазье сделал при этом новое, очень важное наблюдение: он нашел, что при образовании окалины поглощается только часть находящегося в сосуде воздуха и что разность в весе между окалиной и взятым металлом равняется весу поглощенной части воздуха. Несколько позже Лавуазье показал, что исчезающая при горении часть воздуха есть газ кислород (открытый незадолго до этого Пристли) и что воздух состоит из кислорода и другого газа, не поддерживающего горения, которому он дал название азот. Отсюда следовал вывод, что при горении происходит не разложение вещества, как утверждала флогистонная теория, а соединение его с кислородом, входящим в состав воздуха.

Объяснение явлений горения, данное Лавуазье, вызвало полный переворот в химии. Отвергая существование флогистона, это объяснение в корне меняло прежнюю точку зрения на химические превращения. Металлы, считавшиеся до тех пор состоящими из окалины и флогистона, оказались простыми веществами, наоборот, окалины или «земли», которые принимались за элементы, должны были рассматриваться как вещества сложные. Одновременно было доказано, что вода тоже сложное вещество — соединение водорода с кислородом, а воздух представляет собою смесь кислорода с азотом — газом, не поддерживающим горения.

Таким образом, было установлено, что многие вещества, причислявшиеся раньше к элементам (вода, воздух, окалины), представляют собой или сложные вещества или смеси веществ. Подлинными же химическими элементами являются: металлы, кислород, водород, азот, сера и другие, химически неразложимые вещества.

Создав правильное представление о сущности горения и окисления, Лавуазье не смог, однако, вполне отрешиться от господствовавшего в то время взгляда на теплоту как на «невесомый» элемент и даже включил ее под названием «теплорода» в составленный им список подлинных химических элементов.



Антуан Лоран Лавуазье
(1743—1794)

Антуан Лоран Лавуазье, выдающийся ученый восемнадцатого века, родился 26 августа 1743 г. в Париже. Подобно Бойлю и Ломоносову, он последовательно применял для решения основных проблем химии теоретические представления и методы физики своего времени, что позволило достигнуть огромных научных результатов.

Большой заслугой Лавуазье является приведение в систему на основе кислородной теории горения огромного фактического материала, накопленного химией. Он разработал (вместе с тремя другими французскими химиками) рациональную химическую номенклатуру, произвел точную классификацию всех известных в то время веществ (элементов и химических соединений). В 1789 г. Лавуазье выпустил свой знаменитый «Элементарный учебник химии», в котором блестяще обобщил все достижения химии того времени.

Производя количественные анализы различных веществ, Лавуазье пришел еще к одному очень важному выводу: при химических реакциях не только сохраняется общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ, остается постоянной. Следовательно, при химических реакциях элементы не превращаются друг в друга. Этот вывод положил предел всякого рода алхимическим попыткам вызвать трансмутацию (превращение) элементов. Косвенно он свидетельствовал также о существовании атомов и о сохранении их массы при химических реакциях. Вместе с тем признание в с е х химических элементов (атомов) неизменными при в с е х обстоятельствах явилось впоследствии тормозом для развития науки.

Несмотря на большое число новых открытий, создавших существенные предпосылки для обоснования химической атомистики, разработка атомно-молекулярного учения во второй половине восемнадцатого века не продвинулась вперед. Для окончательного формирования этого учения не хватало знания законов, определяю-

щих количественные отношения между элементами в сложных веществах. Эти законы были открыты лишь в конце восемнадцатого — начале девятнадцатого века.

8. Основные законы химии. Кроме закона сохранения массы вещества, о котором мы уже говорили в § 5, к основным законам химии относятся: закон постоянства состава, закон кратных отношений и закон эквивалентов.

Подвергая анализу различные образцы какого-нибудь чистого химического соединения, мы всегда получаем один и тот же результат. Так, например, вода, взятая из океана, из реки или из колодца и тщательно освобожденная от всяких примесей, и вода, образовавшаяся при горении дерева или при разложении сложного вещества, всегда будет содержать на 1 весовую часть водорода 8 весовых частей кислорода. То же самое можно сказать и в отношении любого другого сложного вещества.

Откуда и каким бы путем ни было получено данное химическое соединение, состав его всегда остается одним и тем же.

Это положение известно под названием закона постоянства состава.

Закон постоянства состава явился результатом многократных анализов различных химических соединений. Однако состав химического соединения можно установить не только путем анализа, но и путем синтеза. Так, например, при разложении воды электрическим током на 1 весовую часть водорода всегда получается 8 весовых частей кислорода. Обратно, если смешать водород и кислород в весовом отношении 1 : 8 и вызвать взрыв смеси, то эти газы соединятся без остатка. Если одного из газов взять больше, чем указано выше, то избыток его останется не вошедшим в соединение. Поэтому закон постоянства состава можно формулировать также следующим образом:

При образовании сложного вещества элементы всегда соединяются друг с другом в строго определенном весовом отношении.

Числа, показывающие, в каких весовых количествах соединяются друг с другом химические элементы, называют эквивалентами, что значит равноценные количества. В таких количествах элементы не только соединяются между собою, но и замещают друг друга в соединениях.

Следует заметить, что из закона постоянства состава нельзя делать вывод относительно обязательного наличия одних и тех же свойств у соединений одинакового состава. Известно очень много веществ, имеющих одинаковый состав, но различные свойства. С этим явлением, которое носит название изомерии, мы познакомимся при изучении органических соединений.

Многие элементы могут соединяться друг с другом в нескольких различных весовых отношениях, но при этом, конечно, получаются и различные вещества. Так, например, медь образует два соединения с кислородом: одно черного цвета (окись меди), содержащее 79,9% меди и 20,1% кислорода, другое — красного цвета, содержащее 88,8% меди и 11,2% кислорода. Точно так же ртуть и кислород, олово и хлор образуют по два соединения различного состава; свинец с кислородом дает четыре различных соединения и т. д.

В 1803 г. английский химик Джон Дальтон, исходя из атомистических представлений о строении вещества, пришел к заключению, известному под несколько неудачным названием закона кратных отношений.

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то весовые количества одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одно и то же количество другого, относятся между собой, как небольшие целые числа.

Джон Дальтон (John Dalton) родился 6 сентября 1766 г. в Кумберленде (Англия). Сын ткача, Дальтон уже с раннего возраста начал работать, все же свое свободное время он посвящал изучению математики, естественных наук и латинского языка.



Джон Дальтон
(1766—1844)

В 1793 г. Дальтон был приглашен в Манчестер преподавать математику и натурфилософию в колледже. В Манчестере Дальтон был избран секретарем, а затем президентом философского общества.

Из естественных наук Дальтон особенно интересовался метеорологией. С 1787 г. до самой смерти он ежедневно записывал свои наблюдения над погодой, сделав всего не менее 200 тыс. наблюдений. Интерес к метеорологии побудил его заняться изучением свойств газов. Он открыл закон парциального давления газов и, как следствие из него, вывел, что растворимость газа, находящегося в смеси с другими газами, пропорциональна его парциальному давлению. С 1803 г. Дальтон начал развивать атомную теорию в приложении к химии. Он установил закон кратных отношений, ввел представление об относительном атомном весе и составил первую таблицу атомных весов четырнадцати элементов. Он же первый стал применять различные знаки для обозначения атомов, позднее замененные современными химическими символами.

Взгляды Дальтона вскоре получили экспериментальное подтверждение. Исследуя состав двух известных в то время углеводородов — метана и этилена, Дальтон установил, что весовые количества углерода, приходящиеся в этих соединениях на одну весо-

вую часть водорода, находятся между собой в отношении 3 : 6 или 1 : 2.

Такие же простые отношения были найдены Дальтоном для соединений углерода с кислородом. Оказалось, что в углекислом газе (двуокиси углерода) на то же самое количество кислорода приходится вдвое меньше углерода, чем в окиси углерода. Таким образом, экспериментальные данные вполне согласовались с выводом, к которому Дальтон пришел теоретическим путем. Позднее этот вывод был подтвержден точными опытами шведского химика Берцелиуса.

Из закона кратных отношений следуют два весьма важных вывода:

1) Соединения, образованные одними и теми же элементами, обычно резко отличаются друг от друга по своему весовому составу. Например, в метане на 1 весовую часть водорода приходится 3 весовых части углерода, а в этилене 6 весовых частей, т. е. вдвое большее количество. Следовательно, при переходе от одного соединения к другому, образованному теми же элементами, *состав вещества меняется скачкообразно.*

2) Изменение количественного соотношения между соединяющимися элементами всегда влечет за собой появление нового качества. Так, метан и этилен, хотя и образованы одними и теми же элементами, качественно отличны друг от друга, т. е. представляют собой различные вещества. Это различие является яркой иллюстрацией всеобщего закона природы — закона перехода количества в качество.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать следующий закон, называемый законом эквивалентов:

Элементы соединяются друг с другом в весовых количествах, пропорциональных их эквивалентам.

В настоящее время *эквивалентом элемента* называют *весовое количество его, соединяющееся с 8 весовыми частями кислорода или с 1 весовой частью водорода или замещающее те же количества кислорода и водорода в их соединениях.*

Эквиваленты обычно находят или по данным анализа различных соединений, или на основании результатов замещения одного элемента другим. Следует подчеркнуть, что для определения эквивалентов совершенно необязательно исходить из соединений с кислородом или водородом. Пользуясь законом эквивалентов, *можно вычислить эквивалент по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.*

Пример. При соединении 3,5 *г* железа с серой образовалось 5,5 *г* сернистого железа. Вычислить эквивалент железа, если эквивалент серы равен 16.

Из данных задачи видно, что в сернистом железе на 3,5 весовой части железа приходится 5,5—3,5 = 2 весовых части серы. А так как эквивалентом

железа является такое весовое его количество, которое соединяется с одним эквивалентом серы, то

$$\text{эквивалент железа} = \frac{3,5 \cdot 16}{2} = 28$$

Так как многие элементы образуют по нескольку соединений друг с другом, то очевидно, что эквивалент элемента может иметь различные значения, смотря по тому, из состава какого соединения он был вычислен. Но во всех таких случаях различные эквиваленты одного и того же элемента относятся друг к другу, как небольшие целые числа. Например, эквиваленты углерода, вычисленные из состава его соединений с кислородом, равны 3 и 6, а отношение между ними 1 : 2. Понятие об эквивалентах распространяется также и на сложные вещества.

Эквивалентом сложного вещества называется *такое весовое количество его, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода (1 весовая часть) или кислорода (8 весовых частей) или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.*

Так, например, при пропускании водорода над накаленной окисью меди 1 *г* водорода восстанавливает 40 *г* окиси меди. Последнее число и является эквивалентом окиси меди. Эквивалент серной кислоты равняется 49, так как 49 весовых частей серной кислоты взаимодействуют без остатка с одним эквивалентом магния, цинка и других металлов. В свою очередь окись меди и серная кислота будут взаимодействовать друг с другом без остатка, если на 40 весовых частей окиси меди взять 49 весовых частей серной кислоты.

9. Развитие атомистики Дальтоном. Введение в химию понятия об атомном весе. Открытие закономерностей, определяющих соединение элементов, позволило Дальтону разработать количественную сторону атомного учения и использовать представления об атомах для объяснения ряда химических фактов, не известных во времена Ломоносова.

Сущность взглядов Дальтона сводится к следующему:

1) Все вещества состоят из очень малых частиц — атомов, связанных между собой силами взаимного притяжения.

2) Каждое вещество состоит из своих атомов. Простые вещества состоят из простых, неделимых атомов, сложные — из «сложных атомов», которые при химических реакциях могут распадаться на атомы простых веществ.

3) Все атомы одного и того же вещества совершенно одинаковы между собой по форме и по весу (массе) *, но отличаются от атомов другого простого или сложного вещества. Вес сложного атома равен сумме весов образующих его простых атомов.

4) При образовании сложных веществ «сложные атомы» складываются из небольшого числа простых атомов. Так, например,

* До последнего времени понятия «вес» и «масса» строго не разграничивались и часто употреблялись как синонимы.

два простых вещества, состоящие из атомов А и В, могут образовать сложное вещество, частички которого будут иметь состав: А + В или 2А + В или А + 2В и т. д. Этим объясняется существование нескольких различных соединений двух элементов.

Сопоставляя взгляды Ломоносова и Дальтона на строение вещества, можно отметить, что во многих отношениях обобщения Ломоносова были ближе к современным теоретическим положениям химии. Так, Дальтон не видел качественного различия между простыми и сложными атомами. В его представлении сложный атом (молекула) являлся механическим сочетанием, суммой простых атомов, а не новым качественным образованием, как его рассматривал Ломоносов. Кроме того, Дальтон активно отвергал предположение, что простые вещества могут состоять из молекул или, по его терминологии, из сложных атомов. Движение атомов, по Дальтону, вызывалось теплородом. Собственным движением атомы, по его мнению, не обладают.

Несмотря на ограниченность атомистики Дальтона, его атомная гипотеза, будучи сопоставлена с известными данными о количественном составе веществ, послужила основой для введения в химию понятия об атомном весе элемента.

Сформулировав свои взгляды на строение вещества, Дальтон поставил перед собой задачу — определить веса атомов отдельных элементов. Считая, что абсолютные веса атомов чрезвычайно малы, вследствие чего установить их непосредственным взвешиванием не удастся, Дальтон решил определять о т н о с и т е л ь н ы е а т о м н ы е в е с а, приняв вес атома водорода, как самого легкого из атомов, за единицу. Таким образом, атомным весом элемента Дальтон назвал отношение веса атома данного элемента к весу атома водорода.

При определении атомного веса элемента Дальтон исходил из результатов анализа сложного вещества, состоящего из водорода и данного элемента. Весовые количества элементов в таком веществе, очевидно, должны относиться друг к другу, как вес атомов водорода, входящих в состав сложного атома вещества, к весу атомов другого элемента. Например, в воде весовое отношение водорода к кислороду равно 1 : 8; следовательно, в таком же отношении находятся веса атомов водорода и кислорода в сложном атоме воды. Но чтобы рассчитать отсюда атомный вес кислорода, нужно еще знать, из скольких атомов водорода и кислорода состоит сложный атом воды. Действительно, если в сложном атоме воды атом водорода связан с одним атомом кислорода, то атомный вес кислорода будет равен восьми; если же на атом водорода приходится два атома кислорода, то атомный вес кислорода четыре; если, наоборот, на два атома водорода приходится один атом кислорода, то атомный вес последнего 16 и т. д. Так как у Дальтона не было никаких данных для решения этого вопроса, то он сделал простейшее предположение, что атом воды состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода, откуда атомный вес кислорода получился равным восьми (как долгое время и принимали в химии). Таким образом,

атомный вес элемента отождествлялся с его эквивалентом. Но такое отождествление, помимо его произвольности, вызывало новые затруднения. Например, путем анализа было установлено, что в аммиаке на 1 весовую часть водорода приходится $4^2/_3$ весовой части азота, а в окиси азота — на 8 весовых частей кислорода 7 весовых частей азота. Если, исходя из состава аммиака, принять атомный вес азота равным $4^2/_3$, то придется допустить, что в сложном атоме окиси азота атом кислорода (8 весовых частей) связан с $1^1/_2$ атомами азота ($4^2/_3 + 2^1/_3 = 7$ весовых частей), т. е., что атом азота делится пополам.

Затруднения возникали также при определении атомных весов элементов, имеющих несколько эквивалентов: приходилось гадать, какой из эквивалентов принять за атомный вес.

Все это показывало, что одной атомной гипотезы недостаточно для решения вопроса о числе атомов в сложном атоме химического соединения и для установления правильных атомных весов.

Создавшееся затруднение химия преодолела только тогда, когда атомная гипотеза была дополнена представлением о молекулах как наименьших частицах вещества, еще способных к самостоятельному существованию. К развитию этих представлений привело изучение реакций, протекающих между газообразными веществами.

10. Объемные отношения между газообразными веществами при химических реакциях. Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат французскому ученому Гей-Люссаку, автору известного закона о тепловом расширении газов. С 1804 по 1808 г. он занимался измерением объемов вступающих в реакцию и образующихся при реакции газообразных веществ. Результаты своих работ Гей-Люссак выразил в виде следующего обобщения, известного под названием закона простых объемных отношений или «химического» закона Гей-Люссака.

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Конечно, при этом предполагается, что объемы всех участвующих в реакции газов измерены при одинаковом давлении и одинаковой температуре.

Чтобы убедиться в справедливости закона Гей-Люссака, рассмотрим некоторые реакции между газообразными веществами.

Как известно, при разложении воды электрическим током объем выделяющегося водорода всегда вдвое больше объема выделяющегося кислорода. В таком же объемном отношении (2 : 1) нужно смешать оба газа, чтобы они прореагировали без остатка с образованием воды. При этом оказывается, что объем получающегося водяного пара равен $^2/_3$ первоначального объема газовой смеси, т. е. что из 3 объемов гремучего газа или 2 объемов водорода и

1 объема кислорода образуются 2 объема водяного пара. Таким образом, при соединении водорода с кислородом между их объемами и объемом образующегося водяного пара существуют очень простые соотношения.

Обратимся теперь к другой хорошо известной реакции между газообразными веществами. Если смешать равные объемы хлора и водорода и пропустить через смесь электрическую искру или же выставить смесь на яркий солнечный свет, то происходит взрыв и образуется новое газообразное вещество — хлористый водород.

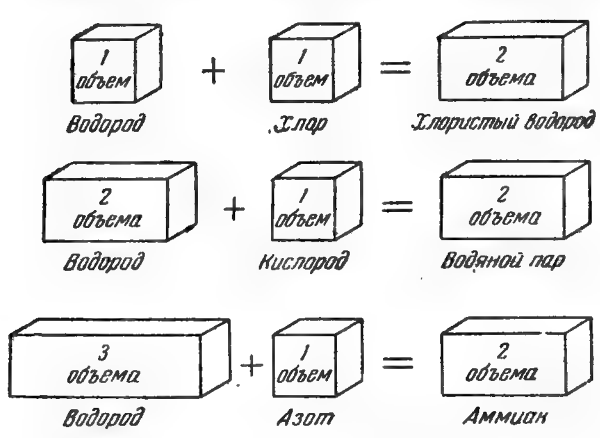


Рис. 2. Объемные отношения между реагирующими веществами.

Оба газа соединяются без остатка, если на 1 объем хлора приходится 1 объем водорода, причем получаются ровно 2 объема хлористого водорода.

Рассмотрим еще реакцию образования аммиака из азота и водорода. И здесь наблюдается та же закономерность, что и в двух предыдущих случаях: 1 объем азота и 3 объема водорода дают ровно 2 объема аммиака.

Все это наглядно показано на рис. 2.

11. Закон Авогадро. Исследования Гей-Люссака привлекли к себе общее внимание химиков. Простота отношений между объемами реагирующих газов показывала, что здесь проявляется какое-то основное свойство газов, выражающееся также в их одинаковом поведении при изменениях давления и температуры. По мнению Берцелиуса, одного из самых авторитетных химиков того времени, это свойство заключалось в том, что равные объемы газов содержат при одинаковых условиях равное число атомов. Отсюда казалось возможным сразу определять атомные веса газов, сравнивая вес газа с весом такого же объема водорода. Однако это предпо-

ложение сразу же натолкнулось на целый ряд противоречий. Действительно, если число атомов в равных объемах газов одинаково, то, например, из 1 объема хлора и 1 объема водорода не может образоваться больше 1 объема хлористого водорода, так как сложный атом последнего во всяком случае должен состоять из одного атома хлора и одного атома водорода. Между тем в опытах Гей-Люссака получалось 2 объема хлористого водорода. Такие же противоречия возникали при рассмотрении других реакций между газами.

Ключ к объяснению законов Гей-Люссака был найден итальянским физиком Авогадро, который в 1811 г. указал, что все противоречия легко устраняются, если ввести представление о молекуле как наименьшей частице всякого вещества, способной к самостоятельному существованию, сохраняя в то же время и представление об атоме как о наименьшем количестве элемента в молекулах различных соединений. При этом Авогадро особенно подчеркивал, что молекулы простых веществ отнюдь не должны быть тождественны с элементарными атомами; напротив, они обычно состоят из нескольких одинаковых атомов.

Основное положение Авогадро заключалось в следующем:

В равных объемах любых газов, взятых при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул.

Гипотеза Авогадро не только объясняла простые отношения между объемами реагирующих и образующихся газов, но и позволяла сделать некоторые очень важные выводы относительно числа атомов в молекулах простых и сложных газов, открывая путь к познанию истинных атомных весов.

12. Торжество молекулярного учения. Представление о молекулярном строении простого вещества получило признание далеко не сразу. Противниками его являлись Дальтон и Берцелиус — главные химические авторитеты того времени, упорно не допускавшие возможности существования молекул, состоящих из одинаковых атомов.

Только начиная с конца сороковых годов девятнадцатого века гипотеза Авогадро постепенно завоевывает место в химии. Но окончательное ее признание последовало в шестидесятых годах в результате работ соотечественника Авогадро итальянского ученого Канниццаро. В 1858 г. появилась небольшая книга Канниццаро, озаглавленная «Конспект курса химической философии», в которой он, исходя из представлений Авогадро о молекулах, с поразительной ясностью излагает свои взгляды на основные вопросы химии и указывает способы определения молекулярных и атомных весов, исключающие всякую возможность произвола в их выборе. Свою книгу Канниццаро разослал многим выдающимся химикам Европы. По инициативе некоторых из них два года спустя (в 1860 г.) в Карл-

сруэ был созван съезд химиков всех стран для обсуждения назревших вопросов химии. На съезде воззрения Канниццаро получили полное одобрение. По главному вопросу, о различии между атомами и молекулами, было решено впредь строго разграничивать эти два важнейших понятия химии. Съездом были приняты следующие определения:

Молекула есть наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться дальше без потери основных химических свойств данного вещества.

Атом есть наименьшая частица элемента в молекулах простых и сложных веществ *.

В настоящее время гипотеза Авогадро о равном числе молекул в равных объемах газов подтверждена столькими фактами из области физики и химии, что может считаться законом.

13. Молекулярное учение и химический элемент. Атомно-молекулярная теория внесла значительную ясность и определенность в одно из важнейших понятий химии — понятие о химическом элементе. Термин «элемент» был введен в химию Бойлем для обозначения «простых веществ», т. е. таких веществ, которые не могут быть химически разложены. Долгое время эти понятия считали равнозначными.

Одним из первых химиков, указавших на необходимость делать ясное различие между понятием о простом теле как об отдельном однородном веществе и о нем же как о вещественной части, или элементе, сложных веществ, был Д. И. Менделеев.

В самом деле, каждое простое вещество характеризуется определенными физическими и химическими свойствами. Когда какое-нибудь простое вещество соединяется с другими, то оно утрачивает большинство своих свойств. Например, железо, соединяясь с серой, теряет металлический блеск, ковкость, магнитные свойства и др. Следовательно, в сернистом железе нет железа как такового, каким мы его знаем отдельно от других веществ. Но так как из сернистого железа при помощи химических реакций можно снова получить металлическое железо, то химики говорят, что в состав сернистого железа входит элемент железо, понимая под этим тот материал, из которого построено металлическое железо. Подобно железу, и сера находится в сернистом железе не в виде хрупкого желтого горючего вещества серы, а в виде элемента серы. Точно так же водород и кислород, входящие в состав воды, содержатся в воде не в виде газообразных водорода и кислорода с их характерными свойствами, а в виде элементов — водорода и кислорода.

* Эти определения в настоящее время нельзя считать исчерпывающими. Более полное представление о молекулах и атомах читатель получит после изучения их строения.

Если же эти элементы находятся в «свободном состоянии», т. е. не связаны химически друг с другом, то они представляют собой простые вещества.

Когда в шестидесятых годах прошлого века среди химиков стали распространяться взгляды Канниццаро, простое вещество и химический элемент были сопоставлены с молекулой и атомом: простое вещество, как и всякое вещество, состоит из молекул, химический же элемент состоит из атомов. Затем постепенно стали все более и более отождествлять химический элемент с атомом как с наименьшей частицей элемента, существующей в молекулах и являющейся носителем всех свойств элемента. Таким образом, с точки зрения атомно-молекулярной теории *химический элемент есть вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств.* Каждый отдельный атом является химическим элементом, но сочетание атомов уже не будет элементом: путем соединения атомов одного и того же элемента образуются простые вещества, сочетание же атомов различных элементов дает или смесь простых веществ, или сложное вещество.

Различие между простым веществом и элементом становится особенно ясным, когда мы встречаемся с несколькими простыми веществами, состоящими из одного и того же элемента.

Возьмем, например, кусок фосфора. Это — белое, полупрозрачное вещество, плавящееся при 44,2°С, очень ядовитое; на воздухе в темноте фосфор светится и может самовоспламениться; поэтому его всегда хранят под водой. Фосфор является простым веществом, он не может быть разложен на новые вещества. Однако, если нагреть фосфор без доступа воздуха почти до кипения, то через некоторое время его свойства резко изменятся: фосфор приобретает красно-фиолетовый цвет, перестает светиться в темноте, делается неядовитым и не самовоспламеняется больше на воздухе, причем эти новые свойства не исчезают по прекращении нагревания. Таким образом, происходит несомненное превращение одного вещества в другое, но превращение совершенно особенное: взятое нами вещество не разлагается, и к нему ничего не присоединяется. Последнее обстоятельство заставляет признать оба вещества, как первоначально взятое, так и полученное после нагревания, лишь различными формами существования одного и того же элемента, фосфора, в свободном состоянии; первое из них называется белым, а второе — красным фосфором.

Лучшим доказательством того, что белый и красный фосфор действительно представляют собой различные формы одного и того же элемента и состоят из одинаковых атомов, является их отношение к кислороду: при нагревании в кислороде как белый, так и красный фосфор соединяются с ним, образуя одно и то же вещество — фосфорный ангидрид. Следовательно, элемент фосфор в свободном состоянии может существовать в виде двух простых веществ.

Подобно фосфору, и многие другие элементы в свободном состоянии существуют в виде нескольких различных простых веществ. Так, общеизвестные простые вещества — уголь, графит и алмаз, резко различающиеся по своим свойствам, являются лишь различными формами элемента углерода. Соединяясь с каким-либо другим простым веществом, все они образуют одно и то же сложное вещество; например, при соединении любого из них с кислородом получается двуокись углерода.

Существование химического элемента в виде нескольких простых веществ называется аллотропией, а различные простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называются аллотропическими видоизменениями этого элемента.

Всякое изменение числа или расположения одних и тех же атомов в молекуле влечет за собой появление качественно нового вещества с иными свойствами. Молекула не представляет собой простой суммы составляющих ее атомов, поэтому и свойства сложного вещества не являются простой суммой свойств образующих его элементов. *Атомы, химически соединяясь друг с другом, не остаются абсолютно неизменными, а оказывают друг на друга определенное влияние, вследствие чего в различных молекулах они находятся в различных состояниях.* Так, например, атомы серы и железа в сернистом железе находятся в ином состоянии, чем в простых веществах — сере и железе.

14. Распространенность элементов в природе. Элементы встречаются на земле далеко не в одинаковых количествах. Изучением их распространения в земной коре занимается особая наука — геохимия, созданная в значительной мере трудами советских ученых, Вернадского и Ферсмана. *

Состав земной коры изучен в настоящее время достаточно полно.

Самым распространенным элементом является кислород, который составляет 49,13% к весу всей доступной нашему исследованию части земной коры (рис. 3). Второе место занимает кремний (26,0%), затем следуют алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний и водород. Эти девять элементов составляют более 98% массы земной

* Вернадский Владимир Иванович (1863—1945), один из крупнейших минералогов мира, посвятил много лет своей научной деятельности выяснению процессов минералообразования и изучению состава земной коры. Он установил процентное содержание в ней многих элементов, в том числе редких и рассеянных (рубидий, цезий, таллий и др.). Труды Вернадского по радиоактивным минералам и рудам малораспространенных металлов послужили научной базой для развития в СССР промышленности редких металлов.

Ферсман Александр Евгеньевич (1883—1945), ученик Вернадского, является основателем современной школы геохимиков и автором ряда капитальных работ по геохимии. Ферсман провел огромную работу по разведке и изучению минеральных богатств нашей Родины и открыл ряд месторождений ценнейших ископаемых.

коры, так что на долю всех остальных приходится менее 2%. В эти два процента входят и такие широко применяемые в народном хозяйстве элементы, как медь, цинк, свинец, никель, сера, фосфор и др.

Следует указать, что наши обычные представления о распространенности того или иного элемента часто находятся в противоречии с общим процентным содержанием этого элемента в земной коре. Такие давно известные и хорошо изученные элементы, как ртуть, мышьяк, золото, иод и др., содержатся в земной коре в количестве, во много раз меньшем, чем считающиеся обычно «редкими» титан, цирконий и ванадий.

Это противоречие можно объяснить следующим. Некоторые элементы, несмотря на их малое общее содержание в земной коре, образуют у поверхности земли отдельные, хотя и довольно редкие, скопления (залежи), доступные для разработки, а иногда находятся и в самородном состоянии (золото, ртуть, платина и др.). Сравнительная доступность этих элементов привела к тому, что они еще в древности стали известны человечеству, почему и не считаются редкими. Некоторые же элементы чрезвычайно рассеяны в доступном для разработки слое земной коры и до настоящего времени все еще причисляются к редким.

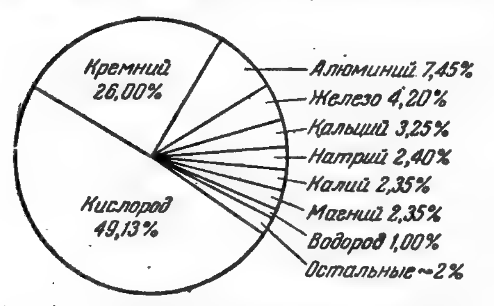


Рис. 3. Весовое содержание элементов в земной коре (по Ферсману).

Понятие «редкий элемент» не является раз и навсегда установившимся. Рост потребности в специальных сталях и сплавах, вызванный бурным ростом машиностроения, электротехники и транспорта, а также непрерывное совершенствование методов добычи и переработки полезных ископаемых делают многие «редкие» элементы хорошо известными и доступными. Например, широко применяемые в настоящее время алюминий и магний несколько десятилетий тому назад считались редкими и были весьма дороги.

Для характеристики распространенности элементов в земной коре Ферсман ввел понятие об атомных процентах, т. е. о процентном содержании в земной коре атомов элементов. Атомные и весовые проценты для одного и того же элемента различны. Так, например, водород по числу его атомов в земной коре занимает третье место (15,6%), а по массе — девятое (1%).

В жизни растений и животных особенно важную роль играют следующие элементы: углерод, кислород, водород, азот, сера, фосфор, хлор, кремний, калий, кальций, магний и железо.

15. Определение молекулярного веса газообразных веществ. На законе Авогадро основан важнейший метод определения молекулярных весов газообразных веществ. Но прежде чем говорить об этом методе, следует сказать, в каких единицах выражаются молекулярные веса (массы молекул) и атомные веса (массы атомов).

При вычислениях атомных весов первоначально принимали за единицу массу атома водорода, как самого легкого элемента, и по отношению к нему вычисляли массы атомов (атомные веса) других элементов. Но так как для большинства элементов атомные веса определяются из их кислородных соединений, то фактически вычисления производились по отношению к атомному весу кислорода, который считался равным 16. Отношение между атомными весами кислорода и водорода принималось равным 16 : 1. Впоследствии более точные исследования показали, что это отношение равно 15,88 : 1, или 16 : 1,008. Из практических соображений было решено оставить для кислорода атомный вес 16, приняв для водорода атомный вес 1,008.

Таким образом, за единицу атомного веса (массы атома) принималась $^1/_{16}$ часть массы атома кислорода, получившая название кислородной единицы. Дальнейшее развитие химических знаний показало, что природный кислород представляет собою смесь изотопов (см. стр. 170) и наряду с изотопом, имеющим массу атома, равную шестнадцати, содержит в виде примеси изотопы с массой атома, равной семнадцати и восемнадцати. Поскольку содержание двух последних изотопов сказывается на атомном весе природного кислорода незначительно, основой атомного веса в химии оставалась кислородная единица. Но при расчетах атомной физики, требовавших очень большой точности, за единицу пришлось принять $^1/_{16}$ часть массы атома изотопа кислорода O^{16}. Таким образом, оформились две шкалы атомных весов — химическая и физическая.

Наличие двух шкал атомных весов создавало большие неудобства, поэтому после длительных обсуждений физиками и химиками в 1961 г. была принята новая, единая шкала атомных весов, основой которой являлась так называемая углеродная единица, представляющая собою $^1/_{12}$ часть массы атома изотопа углерода C^{12}. Согласно новой шкале масса атома водорода равна 1,00797 углеродной единицы, масса атома кислорода — 15,9994 углеродной единицы и т. д. *

В соответствии с этим в настоящее время *атомным весом (атомной массой) элемента* называют *массу его атома, выраженную в углеродных единицах.*

Так как масса молекулы любого вещества равна сумме масс

* Надо указать, что изменения прежних числовых величин атомных весов при переходе на новую шкалу столь малы, что на большинстве химических расчетов не сказываются.

атомов, образующих эту молекулу, то понятно, что молекулярные веса должны выражаться в тех же единицах, что и атомные веса. Например, масса молекулы водорода, состоящей из двух атомов, равна 2,01594 углеродной единицы; масса молекулы кислорода, также состоящей из двух атомов, равна 31,9988 углеродной единицы; масса молекулы воды, содержащей два атома водорода и один атом кислорода, равна: $15{,}9994 + 2 \cdot 1{,}00797 = 18{,}01534$ углеродной единицы и т. д. Отсюда *молекулярным весом (молекулярной массой) простого или сложного вещества* называют *массу его молекулы, выраженную в углеродных единицах.*

Посмотрим теперь, как определяются молекулярные веса газообразных веществ.

По закону Авогадро, равные объемы газов, взятых при одинаковом давлении и одинаковой температуре, содержат равное число молекул. Отсюда следует, что массы равных объемов двух газов должны относиться друг к другу, как их молекулярные веса.

Возьмем, например, по одному литру двух различных газов. Пусть в каждом из них содержится по N молекул. Обозначим массу литра первого газа через m, а массу второго через m_1. Молекулярные веса газов обозначим соответственно через M и M_1. Так как масса литра газа равна сумме масс находящихся в нем молекул, то

$$m = NM \quad \text{и} \quad m_1 = NM_1$$

Отношение массы данного газа к массе того же объема другого газа, взятого при той же температуре и том же давлении, называется плотностью первого газа по второму.

Например, масса одного литра двуокиси углерода равна 1,98 *г*, а масса одного литра водорода при тех же условиях — 0,09 *г*, откуда плотность двуокиси углерода по водороду составит: 1,98 : : 0,09 = 22.

Обозначив плотность газа $\frac{m}{m_1}$ буквой d, перепишем уравнение, приведенное выше. Получаем:

$$d = \frac{M}{M_1}$$

откуда

$$M = dM_1$$

Молекулярный вес газа равен его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молекулярный вес второго газа.

Очень часто плотности различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов. Так как молекулярный вес самого водорода равен 2,01594, то в этом случае формула для расчета молекулярных весов принимает вид:

$$M = 2{,}01594d$$

или, если округлить молекулярный вес водорода до 2:

$$M = 2d$$

Вычисляя, например, по этой формуле молекулярный вес двуокиси углерода, плотность которой по водороду, как указано выше, равняется 22, находим:

$$M = 2 \cdot 22 = 44$$

Нередко также вычисляют молекулярный вес газа, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, все же мы можем говорить о среднем молекулярном весе воздуха, определяемом из плотности воздуха по водороду. Найденный таким путем молекулярный вес воздуха равен 29.

Обозначив плотность исследуемого газа по воздуху через d_1, получим следующую формулу для вычисления молекулярных весов:

$$M = 29d_1$$

Число 29 полезно запомнить, так как его часто применяют при расчетах.

Практически определение молекулярного веса сводится к измерению масс и объема некоторого количества исследуемого газа и последующему вычислению его плотности, после чего молекулярный вес находят прямо по формуле. Плотность газа может быть вычислена по отношению к любому другому газу, молекулярный вес которого и масса единицы объема известны. Но так как в справочниках указываются массы газов при нормальных условиях, а на опыте обычно приходится измерять массу и объем исследуемого газа при других условиях, то для вычисления плотности газа нужно предварительно привести измеренный объем газа к нормальным условиям (температура 0°C и давление 760 *мм рт. ст.*).

Приведение к нормальным условиям производится на основании уравнения, объединяющего газовые законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV = \frac{p_0 V_0 T}{273}$$

где p и V — соответственно давление и объем газа в условиях опыта:

p_0 — давление, равное 760 *мм рт. ст.* (1 *атм*);

V_0 — объем газа при нормальных условиях;

T — абсолютная температура газа.

Определяя из этого уравнения V_0, получаем формулу для вычисления объема газа при 0°C и давлении 760 *мм рт. ст.*:

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{p_0 T}$$

Пример расчета молекулярного веса. Из опыта найдено, что 0,455 *г* газа при температуре 27 °С и давлении 800 *мм рт. ст.* занимает объем 380 *мл*. Определить молекулярный вес газа, если известно, что масса одного литра воздуха при нормальных условиях равна 1,293 *г*.

Приводим найденный объем газа к нормальным условиям. Получаем:

$$V_0 = \frac{800 \cdot 380 \cdot 273}{760\,(273+27)} = 364 \text{ мл}$$

Определяем теперь массу одного литра этого газа (m) при нормальных условиях:

$$m = \frac{0{,}455 \cdot 1000}{364} = 1{,}25 \text{ г}$$

Так как масса одного литра воздуха равна 1,293 *г*, то плотность газа по воздуху d_1 составит:

$$d_1 = \frac{1{,}25}{1{,}293} = 0{,}97$$

а молекулярный вес

$$M = 29 \cdot 0{,}97 \approx 28$$

Заметим, что для определения молекулярного веса газа указанным способом совершенно не требуется знать химический состав газа, надо знать только его плотность.

На основе закона Авогадро можно определять молекулярные веса не только газов, но и всех веществ, переходящих при нагревании (без разложения) в газообразное состояние. Для этого некоторое количество исследуемого вещества превращают в пар и измеряют массу, объем, температуру и давление полученного пара. Последующее вычисление молекулярного веса производится так же, как и при определении молекулярного веса газов.

16. Грамм-молекулярный объем газа. Вычисление молекулярного веса газа может быть произведено и другим, более простым способом. Этот способ основан на представлении о грамм-молекулярном объеме газа.

В химии наряду с граммом как единицей массы пользуются также другой, специально химической мерой количества вещества, называемой г р а м м - м о л е к у л о й или, сокращенно, м о л е м.

Грамм-молекулой называют *количество вещества, масса которого в граммах численно равна молекулярному весу вещества.* Например, грамм-молекула водорода равна (округленно) 2 *г*, грамм-молекула кислорода — 32 *г*, грамм-молекула воды — 18 *г* и т. д.

Соответственно *грамм-атомом* называют *количество элемента, масса которого в граммах численно равна атомному весу элемента.* Например, грамм-атом кислорода равен 16 *г*, грамм-атом водорода — 1 *г* и т. д.

Из определения понятия «грамм-молекула» вытекает, что число молекул в грамм-молекуле (моле) любого вещества должно быть одно и то же. В самом деле, допустим, что один моль водорода (2 *г*) содержит n молекул, т. е. масса n молекул водорода равна 2 *г*. Так как масса молекулы кислорода в 16 раз больше массы молекулы

водорода, то, очевидно, масса одного литра *n* молекул кислорода должна равняться 2 · 16 = 32 *г*, или одному молю кислорода. По той же причине масса *n* молекул воды должна быть равна 18 *г*, что составляет один моль воды, и т. д. Другими словами, *грамм-молекулы различных веществ, имея в большинстве случаев различную массу, содержат одинаковое число молекул.* Понятно, что и грамм-атомы всех элементов содержат одинаковое число атомов.

В настоящее время число молекул в одной грамм-молекуле определено достаточно точно (см. стр. 71). При практических расчетах его принимают равным $6{,}02 \cdot 10^{23}$ *моль*$^{-1}$.

По закону Авогадро, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Отсюда следует, что *грамм-молекулы всех веществ в газообразном состоянии при одинаковой температуре и одинаковом давлении занимают равные объемы.* Нетрудно рассчитать, какой объем занимает один моль газа при нормальных условиях. Например, экспериментально установлено, что масса одного литра кислорода при нормальных условиях равна 1,429 *г*. Следовательно, объем одного моля кислорода (32 *г*) при тех же условиях составит: 32 : 1,429 = = 22,4 *л*. То же число мы получили бы, рассчитав объем одного моля водорода, одного моля двуокиси углерода и т. д.

Грамм-молекула любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 *л*. Этот объем называется грамм-молекулярным или мольным объемом газа. *

Пользуясь мольным объемом, легко вычислять молекулярные веса газообразных веществ. Для этого нужно только рассчитать массу (в граммах) 22,4 *л* данного вещества в газообразном состоянии при нормальных условиях. Полученное число будет выражать молекулярный вес.

Пример. 0,7924 *г* хлора занимает при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.* объем, равный 250 *мл*. Чему равен молекулярный вес хлора?

Находим массу 22,4 *л* (22400 *мл*) хлора:

$$250 : 22\,400 = 0{,}7924 : x \qquad x = \frac{22\,400 \cdot 0{,}7924}{250} = 71 \text{ г}$$

Следовательно, молекулярный вес хлора равен 71.

Как и при вычислении молекулярных весов по плотности газа, расчеты, основанные на мольном объеме, несколько усложняются, если газ имеет температуру и давление, отличные от нормальных. В таких случаях приходится обращаться к приведенному выше (см. стр. 45) уравнению

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273} \cdot T \qquad (1)$$

* Точная величина мольного объема (для идеального газа) составляет при нормальных условиях 22,4139±0,0011 *л*, но при практических расчетах ее обычно принимают равной 22,4 *л*.

Это уравнение было впервые выведено Клапейроном (1834 г.). Величина множителя $\frac{p_0V_0}{273}$ в уравнении зависит как от массы взятого газа, так и от его природы; для одной и той же массы различных газов V_0 имеет разное значение.

Если же отнести это уравнение к количеству газа, равному одной грамм-молекуле, то множитель $\frac{p_0V_0}{273}$ примет вполне определенное значение, одинаковое для всех газов, так как грамм-молекула любого газа при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.* занимает один и тот же объем. При этих условиях величина $\frac{p_0V_0}{273}$ является универсальной газовой постоянной и обозначается буквой R. Введя обозначение R в уравнение (1), Менделеев в 1876 г. получил уравнение, отнесенное к одной грамм-молекуле газа:

$$pV = RT \qquad (2)$$

В такой форме это уравнение называется уравнением состояния газа.

Числовое значение газовой постоянной R зависит от тех единиц, в которых мы выражаем давление и объем. Если выразить p_0 в атмосферах, а V_0 в литрах, то получим:

$$R = \frac{p_0V_0}{273} = \frac{1 \cdot 22{,}4}{273} = 0{,}082 \frac{л \cdot атм}{град \cdot моль}$$

Выражая давление и объем в единицах международной системы единиц СИ — давление в ньютонах на квадратный метр, а объем в кубических метрах — получим:

$$R = \frac{101325 \cdot 0{,}0224}{273} = 8{,}314 \frac{н \cdot м}{град \cdot моль}$$

При химических расчетах давление обычно выражают в миллиметрах ртутного столба, а объем — в миллилитрах. В таком случае R будет равно:

$$R = \frac{760 \cdot 22\,400}{273} \approx 62\,400 \frac{мл \cdot мм\ рт.\ ст.}{град \cdot моль}$$

Так как уравнение (2) относится к одной грамм-молекуле газа, то, обозначив молекулярный вес газа через M, получим для одного грамма газа:

$$pV = \frac{1}{M} \cdot RT \qquad (3)$$

а для m граммов газа:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT \qquad (4)$$

Последнее уравнение дает возможность вычислить молекулярный вес газа, если известны масса, объем, температура и давление некоторого количества газа.

Пример. 0,78 *г* газа при 25 °C и давлении 745 *мм рт. ст.* занимает объем 304 *мл.* Определить молекулярный вес газа.

Подставив указанные в условии задачи величины в уравнение (4) и принимая R равным 62 400, получим:

$$745 \cdot 304 = \frac{0{,}78}{M} 62\,400\,(273 + 25)$$

$$M = \frac{0{,}78 \cdot 62\,400 \cdot 298}{745 \cdot 304} = 64$$

Следует заметить, что определяемые указанными выше способами молекулярные веса не являются вполне точными. Помимо ошибок опыта, на точности получающихся результатов сказывается то, что реальные газы и пары не подчиняются точно законам Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, выведенным для идеальных газов. Более точно молекулярные веса вычисляют на основании тщательных анализов соответствующих соединений, о чем будет сказано ниже.

17. Парциальное давление газа. При определении молекулярных весов газообразных веществ очень часто приходится измерять объем газа, собранного над водой и потому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара.

Парциальным давлением называется *та часть общего давления, производимого газовой смесью, которая приходится на долю данного газа.*

Напомним, что давление газа при неизменной температуре зависит только от числа молекул, содержащихся в единице объема газа. Поэтому, находясь в смеси с другими газами в каком-либо сосуде и будучи равномерно распределенным по всему объему сосуда, каждый газ производит такое же давление, как если бы он один занимал весь сосуд. Положим, например, что в пустой сосуд емкостью 1 *л* вводятся 250 *мл* водорода и 750 *мл* азота, находившихся до смешивания под давлением 1 *атм.* Если мы сначала введем в сосуд только водород, то вследствие увеличения объема в 4 раза производимое водородом давление уменьшится тоже в 4 раза и станет равным $^1/_4$ *атм.* Последующее введение азота не изменит числа молекул водорода в сосуде, следовательно, не изменит и его давления, которое останется равным $^1/_4$ *атм.* Это и будет парциальное давление водорода в смеси.

В свою очередь азот, увеличившись в объеме при введении в сосуд с 750 *мл* до 1000 *мл*, станет производить давление в $^4/_3$ раза меньшее, чем до смешивания. Другими словами, его парциальное давление будет $^3/_4$ *атм.* Общее же давление газовой смеси будет, очевидно, равно 1 *атм*, т. е. сумме парциальных давлений отдельных газов. Таким образом, *парциальное давление газа в смеси равно тому давлению, которое он производил бы, занимая один такой же объем, какой занимает смесь.*

Положим, что мы собрали над водой 570 *мл* влажного газа при температуре 15 °C и давлении 780,8 *мм рт. ст.* Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при 15 °C оно равно 12,8 *мм рт. ст.* Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно 780,8 — 12,8 = 768 *мм.* Приводя измеренный объем газа к нормальным условиям, мы должны ввести в расчетную формулу его парциальное давление (768 *мм рт. ст.*), а не общее давление газовой смеси (780,8 *мм рт. ст.*):

$$V_0 = \frac{768 \cdot 570 \cdot 273}{760\,(273 + 15)} = 546 \text{ мл}$$

Если не учитывать поправки на влажность, то вместо найденного объема получим:

$$V_0 = \frac{780{,}8 \cdot 570 \cdot 273}{760\,(273 + 15)} = 555{,}1 \text{ мл}$$

Ошибка составит 9,1 *мл*, т. е. около 1,5%, что можно допустить только при очень грубых расчетах.

18. Кинетическая теория. В настоящее время закон Авогадро может быть выведен теоретически из так называемой кинетической теории газов. Не приводя здесь этого вывода, который можно найти в любом курсе физики, укажем лишь, в чем заключается сущность этой теории, прекрасно объясняющей многие свойства газообразных веществ.

Одним из наиболее характерных свойств газов является их легкая сжимаемость. Всякий газ может быть сжат в очень сильной степени. Так, например, объем кислорода, взятого при обыкновенных условиях, можно при помощи давления уменьшить в 200 и более раз. Отсюда следует, что молекулы газов отделены одна от другой большими промежутками, и, сжимая газ, мы только уменьшаем свободное пространство между ними. Вычисления показывают, что объем самих молекул составляет лишь от 1/4000 до 1/1800 всего объема, занимаемого газом при нормальных условиях.

Молекулы газа находятся в постоянном движении; они движутся прямолинейно во всевозможных направлениях. Движением молекул объясняются явления диффузии, а также свойство газов занимать возможно больший объем.

Когда газ заключен в какой-нибудь сосуд, то молекулы его, постоянно ударяясь при движении о стенки сосуда, создают то, что мы называем давлением газа.

Представим себе, что в цилиндре под поршнем заключен некоторый объем газа. Молекулы газа, двигаясь по всем направлениям, ударяются о стенки цилиндра и о поршень. Положим, что в секунду поршень получает 500 ударов. Если мы вдвинем поршень до половины цилиндра, то тем самым мы уменьшим вдвое объем, занимаемый газом. Теперь в единице объема будет вдвое больше молекул; поэтому поршень получит в секунду не 500, а 1000 ударов; следовательно, давление увеличится вдвое. Если бы мы уменьшили объем в 3 раза, то, рассуждая так же, пришли бы к заключению, что давление должно увеличиться втрое, и т. д. Таким образом, становится понятным экспериментально найденный закон Бойля — Мариотта, согласно которому давление данной массы газа при неизменной температуре обратно пропорционально занимаемому газом объему.

При нагревании газа скорость движения молекул увеличивается, а следовательно, увеличивается и их кинетическая энергия, равная половине произведения массы на квадрат скорости. Поэтому

сила ударов молекул о стенки сосуда становится больше и давление газа возрастает.

Один из основных выводов кинетической теории гласит, что *молекулы всех газов при одной и той же температуре обладают одинаковой средней кинетической энергией.* Это значит, что с изменением массы молекулы скорость ее изменяется так, что произведение массы на квадрат скорости остается постоянным. Поэтому *давление газа при данной температуре, обусловленное ударами его молекул, зависит только от числа молекул в единице объема газа, но не зависит от массы молекул, т. е. от природы газа.*

Если обозначить массы молекул двух газов через m_1 и m_2, а средние скорости их соответственно через v_1 и v_2, то на основании предыдущего можно написать

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2} \qquad (1)$$

откуда

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \qquad (2)$$

т. е. *средние скорости молекул обратно пропорциональны корням квадратным из их молекулярных весов.*

Кинетическая теория позволяет вычислить среднюю скорость движения молекул. Эта скорость оказывается очень большой и различной для разных газов. Так, при 0 °С молекула водорода движется в среднем со скоростью 1695 *м/сек,* молекула кислорода со скоростью 430 *м/сек* и т. д.

19. Определение атомных весов. Первые попытки определения атомных весов, основанные на анализах различных соединений элементов с водородом, принадлежат Дальтону. Однако для вычисления атомного веса по данным анализа требовалось знать число атомов каждого элемента в молекуле анализируемого соединения. Эти числа Дальтону не были известны, поэтому многие из вычисленных им атомных весов впоследствии оказались неверными.

Когда Авогадро в 1811 г. высказал свою гипотезу о равном числе молекул в равных объемах газов, он одновременно указал и метод определения атомного состава молекул простых газов. Путем изучения объемных отношений при реакциях, в которых участвуют водород, кислород, азот и хлор, было установлено, что молекулы этих газов двухатомны. Следовательно, определив молекулярный вес любого из этих газов и разделив его пополам, можно было сразу найти атомный вес данного элемента. Например, определение молекулярного веса хлора показало, что он равен 71; отсюда следовало, что атомный вес хлора равняется 71 : 2 или 35,5.

Другой метод определения атомных весов, получивший более широкое применение, был предложен в 1858 г. Канниццаро. Пользуясь этим методом, сначала находят по плотности пара молекуляр-

ный вес возможно большего числа газообразных или легколетучих соединений данного элемента. Затем на основании результатов анализа тех же соединений вычисляют, сколько весовых единиц приходится на долю этого элемента в молекуле каждого из взятых соединений. Наименьшее из полученных чисел и принимается за искомый атомный вес.

Поясним этот метод примером определения атомного веса углерода. В табл. 1 приведены молекулярные веса ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в каждом из них. В последней графе таблицы указано вычисленное из процентного состава количество углерода в молекуле каждого из соединений.

Таблица 1

Молекулярные веса ряда соединений углерода и процентное содержание углерода в этих соединениях

Соединение	Молекулярный вес	Содержание углерода вес. %	Количество углерода, содержащееся в одной молекуле углеродные единицы
Двуокись углерода . .	44	27,27	12
Окись углерода	28	42,86	12
Ацетилен	26	92,31	24
Сероуглерод	76	15,79	12
Бензол	78	92,31	72
Этиловый эфир	74	64,86	48
Ацетон	58	62,07	36
Нафталин	128	93,75	120

Наименьшее весовое количество углерода, содержащееся в молекулах указанных в табл. 1 соединений, равно 12. Отсюда ясно, что атомный вес углерода не может быть больше 12 (например, не может быть 24 или 36). В противном случае пришлось бы принять, что в состав молекул двуокиси углерода, окиси углерода и сероуглерода входит дробная часть атома углерода. С другой стороны, нет оснований принимать его меньшим 12. Двенадцать углеродных единиц есть такое количество углерода, меньше которого не содержится ни в одном из известных соединений этого элемента. Такое количество углерода, не делясь, переходит при химических реакциях из одной молекулы в другую. Все другие количества углерода являются целыми, кратными двенадцати; следовательно, число двенадцать и есть атомный вес углерода.

Описанный метод определения атомных весов обладает одним недостатком. Достоверность найденного атомного веса зависит от числа исследованных соединений данного элемента. Чем больше исследовано таких соединений, тем меньше вероятность, что най-

дется еще соединение, молекула которого будет содержать дробную часть принятого атомного веса. Кроме того, метод Канниццаро позволяет находить атомные веса только тех элементов, которые дают газообразные или легко переходящие в газообразное состояние соединения. Большинство же металлов не образует таких соединений. Поэтому при определении атомных весов металлов в свое время был использован другой метод, основанный на зависимости между атомным весом элемента и удельной теплоемкостью соответствующего простого вещества в твердом состоянии.

В 1819 г. французские ученые Дюлонг и Пти, определяя теплоемкость различных металлов, нашли, что произведение удельной теплоемкости простого вещества (в твердом состоянии) на атомный вес соответствующего элемента для большинства элементов приблизительно одинаково и равно в среднем 6,3. Так как это произведение представляет собой количество тепла, необходимое для нагревания 1 грамм-атома элемента на 1 °С, то оно называется атомной теплоемкостью. Найденная закономерность получила название правила Дюлонга и Пти.

Атомная теплоемкость элементов приблизительно равна 6,3 кал/г-атом · град.

Табл. 2 иллюстрирует это правило.

Таблица 2

Теплоемкости некоторых элементов

Элемент	Атомный вес	Удельная теплоемкость *кал/г·град*	Атомная теплоемкость *кал/г-атом·град*
Магний	24,31	0,235	6,1
Сера	32,06	0,176	5,6
Железо	55,85	0,107	6,0
Медь	63,54	0,092	5,9
Цинк	65,37	0,091	6,1
Олово	118,69	0,053	6,4
Иод	126,90	0,052	6,6
Золото	196,97	0,031	6,0
Свинец	207,19	0,031	6,3

Из правила Дюлонга и Пти следует, что, разделив 6,3 на удельную теплоемкость простого вещества, легко определяемую из опыта, можно найти приближенное значение атомного веса соответствующего элемента.

Рассмотренные нами методы определения атомных весов не дают вполне точных результатов, так как, с одной стороны, точность определения молекулярного веса по плотности пара редко превышает 1%, а, с другой стороны, правило Дюлонга и Пти позволяет найти лишь приблизительную величину атомного веса. Однако полученный одним из этих методов атомный вес легко исправить путем сравнения его с эквивалентом того же элемента.

Эквиваленты элементов могут быть вычислены очень точно на основании анализов различных соединений. Между эквивалентом элемента и его атомным весом существует определенное соотношение, а именно *атомный вес элемента всегда является величиной, кратной его эквиваленту,* т. е. или равняется эквиваленту, или в целое число раз больше его. Это соотношение непосредственно вытекает из атомной теории и определения понятия «эквивалент». В самом деле, если атом элемента может присоединить или заместить только один атом водорода, масса которого равна 1,00797 углеродной единицы, то, очевидно, эквивалент этого элемента должен равняться его атомному весу. Но если атом элемента присоединяет два или более атомов водорода, то атомный вес и эквивалент уже не могут совпадать; однако последний непременно будет в ц е л о е число раз меньше атомного веса. Например, эквивалент кислорода (8) равняется половине его атомного веса, так как атом кислорода присоединяет два атома водорода, и, следовательно, на 1 весовую часть водорода приходится $^{16}/_{2}$ весовой части кислорода. Эквивалент алюминия, атом которого замещает три атома водорода, равняется $^{1}/_{3}$ атомного веса алюминия и т. д.

Таким образом, для нахождения эквивалента элемента надо разделить атомный вес последнего на число атомов водорода, которое может присоединить или заместить атом данного элемента. Так как это число выражает собой в а л е н т н о с т ь элемента, то эквивалент элемента равняется его атомному весу, деленному на валентность:

$$\text{эквивалент} = \frac{\text{атомный вес}}{\text{валентность}}$$

Пользуясь этой зависимостью, нетрудно установить точный атомный вес элемента, если известны его приблизительный атомный вес и эквивалент. Для этого находят сначала валентность элемента делением приблизительного атомного веса на эквивалент. Так как валентность всегда выражается целым числом, то полученное частное округляют до ближайшего целого числа. Умножая затем эквивалент на валентность, получают точную величину атомного веса.

Пример. Эквивалент индия равняется 38,273; удельная теплоемкость этого элемента 0,053 *кал/г·град*. Определить точный атомный вес индия.

Прежде всего на основании правила Дюлонга и Пти определяем приблизительный атомный вес индия:

$$6{,}3 : 0{,}053 = 118{,}9$$

Затем делением приблизительного атомного веса на эквивалент находим валентность индия:

$$118{,}9 : 38{,}273 = 3{,}1 \text{ или, округленно, } 3$$

Умножая эквивалент на валентность, получаем точный атомный вес индия:

$$38{,}273 \cdot 3 = 114{,}82$$

Кроме описанных выше методов определения атомного веса, применяются еще и другие. О некоторых из них будет сказано в последующих главах.

20. Химическая символика. Современные символы химических элементов были введены в науку в 1813 г. Берцелиусом. По его предложению элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) — буквой S, водород (Hydrogenium) — буквой H. В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, например, углерод (Carboneum) имеет символ C, кальций (Calcium) — символ Ca, медь (Cuprum) — символ Cu и т. д.

Химические символы не являются только сокращенными названиями элементов, но имеют определенное количественное значение. Каждый символ обозначает или один атом элемента или весовое количество элемента, численно равное его атомному весу. Так, C означает или один атом или 12 весовых частей углерода, O — один атом или 16 весовых частей кислорода, Cl — один атом или 35,5 весовой части хлора и т. д.

Сочетанием химических символов получают химические формулы различных сложных веществ. Подобно тому, как символ элемента изображает его атом, формула вещества изображает или одну молекулу или весовое количество вещества, численно равное его молекулярному весу. Например, формула H_2O обозначает или одну молекулу или 18 весовых частей воды.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит молекула простого вещества. Например, формула водорода H_2. Если атомный состав молекулы простого вещества неизвестен, то вещество обозначают простейшей из возможных формул, т. е. просто символом элемента.

Итак, символы элементов и формулы веществ применяются в химии в двояком смысле: 1) для обозначения атомов или молекул и 2) для обозначения весовых количеств, соответствующих атомным или молекулярным весам. При выражении реакций химическими уравнениями мы понимаем под символами и формулами атомы и молекулы реагирующих веществ, а при всех химических расчетах — весовые количества, пропорциональные атомным и молекулярным весам (обычно грамм-атомы и грамм-молекулы).

21. Вывод химических формул. Чтобы вывести формулу сложного вещества, нужно прежде всего путем анализа установить, из каких элементов состоит вещество и в каких весовых отношениях соединены друг с другом входящие в него элементы. Обычно состав сложного вещества выражают в процентах, но он может быть выражен и в любых других числах, указывающих отношение масс элементов, образующих данное вещество. Например, состав окиси

алюминия, содержащей 52,93% алюминия и 47,07% кислорода, будет вполне определен, если мы скажем, что алюминий и кислород соединены в весовом отношении 9 : 8, т. е. что на 9 весовых частей алюминия приходится 8 весовых частей кислорода. Понятно, что отношение 9 : 8 должно равняться отношению 52,93 : 47,07.

Зная весовой состав сложного вещества и атомные веса образующих его элементов, нетрудно найти относительное число атомов каждого элемента в молекуле взятого вещества и таким образом установить его простейшую формулу.

Положим, например, что требуется вывести формулу хлористого кальция, содержащего 36% кальция и 64% хлора. Атомный вес кальция 40, хлора 35,5.

Обозначим число атомов кальция в молекуле хлористого кальция через x, а число атомов хлора через y. Так как масса атома кальция равна 40, а масса атома хлора — 35,5 углеродной единицы *, то общая масса атомов кальция, входящих в состав молекулы хлористого кальция, будет равна 40 x, а масса атомов хлора — 35,5 y. Отношение этих чисел, очевидно, должно равняться отношению весовых количеств кальция и хлора в любом количестве хлористого кальция. Но последнее отношение равно 36 : 64.

Приравняв оба отношения, получим:

$$40x : 35{,}5y = 36 : 64$$

Затем освободимся от коэффициентов при неизвестных x и y путем деления первых членов пропорции на 40, а вторых на 35,5:

$$x : y = \frac{36}{40} : \frac{64}{35{,}5} = 0{,}9 : 1{,}8$$

Числа 0,9 и 1,8 выражают относительное число атомов в молекуле хлористого кальция, но они дробны, тогда как в молекуле может содержаться только целое число атомов. Чтобы выразить отношение $x : y$ двумя целыми числами, делим оба члена второго отношения на наименьший из них. Получаем

$$x : y = 1 : 2$$

Следовательно, в молекуле хлористого кальция на один атом кальция приходятся два атома хлора. Этому условию удовлетворяет целый ряд формул: $CaCl_2$, Ca_2Cl_4, Ca_3Cl_6 и т. д. Так как у нас нет данных, чтобы судить, какая из написанных формул отвечает действительному атомному составу молекулы хлористого кальция, то мы остановимся на простейшей из них $CaCl_2$, указывающей наименьшее возможное число атомов в молекуле хлористого кальция.

Однако произвол в выборе формулы отпадает, если наряду с массой вещества известен также его молекулярный вес (масса мо-

* Точнее, 40,08 и, соответственно, 35,453 углеродной единицы.

лекулы). В этом случае нетрудно вывести формулу, выражающую истинный состав молекулы.

Приведем пример.

Путем анализа установлено, что глюкоза содержит на 4,5 весовой части углерода 0,75 весовой части водорода и 6 весовых частей кислорода. Молекулярный вес ее был найден равным 180. Требуется вывести формулу глюкозы.

Как и в предыдущем случае, находим сначала отношение между числом атомов углерода (атомный вес 12), водорода и кислорода в молекуле глюкозы. Обозначив число атомов углерода через x, водорода через y и кислорода через z, составляем пропорцию

$$12x : y : 16z = 4{,}5 : 0{,}75 : 6$$

откуда

$$x : y : z = \frac{4{,}5}{12} : \frac{0{,}75}{1} : \frac{6}{16} = 0{,}375 : 0{,}75 : 0{,}375$$

Разделив все три члена второй половины равенства на 0,375, получаем:

$$x : y : z = 1 : 2 : 1$$

Следовательно, простейшая формула глюкозы будет CH_2O. Но вычисленный по ней молекулярный вес равнялся бы 30, тогда как в действительности молекулярный вес глюкозы 180, т. е. в шесть раз больше. Очевидно, что для глюкозы нужно принять формулу $C_6H_{12}O_6$.

Формулы, основанные, кроме данных анализа, также и на определении молекулярного веса и указывающие действительное число атомов в молекуле, называются истинными или молекулярными формулами; формулы же, выведенные только из данных анализа, называются простейшими или эмпирическими.

Познакомившись с выводом химических формул, легко понять, как устанавливаются точные молекулярные веса. Как мы уже упоминали, существующие методы определения молекулярных весов в большинстве случаев не дают вполне точных результатов. Но, зная хотя бы приблизительный молекулярный вес и процентный состав вещества, можно установить его формулу, выражающую атомный состав молекулы. Так как масса молекулы равняется сумме масс образующих ее атомов, то, сложив массы атомов, входящих в состав молекулы, мы определим ее массу в углеродных единицах, т. е. молекулярный вес вещества. Точность найденного молекулярного веса будет такой же, как и точность атомных весов.

Нахождение формулы химического соединения во многих случаях может быть значительно упрощено, если воспользоваться понятием о валентности элементов.

Напомним, что валентностью элемента называется свойство его атомов присоединять к себе или замещать определенное число атомов другого элемента.

Валентность элемента определяется числом, показывающим, сколько атомов водорода (или другого одновалентного элемента) присоединяет или замещает атом данного элемента.

О более глубоком смысле, который вкладывает в понятие «валентность» современная химия, будет сказано в гл. V.

Понятие о валентности распространяется не только на отдельные атомы, но и на целые группы атомов, входящие в состав химических соединений и участвующие как одно целое в химических реакциях. Такие группы атомов получили название радикалов. В неорганической химии наиболее важными радикалами являются: 1) водный остаток, или гидроксил OH; 2) кислотные остатки; 3) основные остатки.

Водный остаток, или гидроксил, получается, если от молекулы воды отнять один атом водорода. В молекуле воды гидроксил связан с одним атомом водорода, следовательно, группа OH одновалентна.

Кислотными остатками называются группы атомов (а иногда и один атом), «остающиеся» от молекул кислот, если мысленно отнять от них один или несколько атомов водорода, замещаемых металлом. Валентность этих групп определяется числом отнятых атомов водорода. Например, серная кислота дает два кислотных остатка — один двухвалентный SO_4 и другой одновалентный HSO_4, входящий в состав различных кислых солей. Фосфорная кислота H_3PO_4 может дать три кислотных остатка: трехвалентный PO_4, двухвалентный HPO_4 и одновалентный H_2PO_4 и т. д.

Основными остатками мы будем называть атомы или группы атомов, «остающиеся» от молекул оснований, если мысленно отнять от них один или несколько гидроксилов. Например, последовательно отнимая от молекулы $Fe(OH)_3$ гидроксилы, получаем следующие основные остатки: $Fe(OH)_2$, $FeOH$ и Fe. Валентность их определяется числом отнятых гидроксильных групп: $Fe(OH)_2$ — одновалентен; $Fe(OH)$ — двухвалентен; Fe — трехвалентен.

Основные остатки, содержащие гидроксильные группы, входят в состав так называемых основных солей. Последние можно рассматривать как основания, в которых часть гидроксилов замещена кислотными остатками. Так, при замещении двух гидроксилов в $Fe(OH)_3$ кислотным остатком SO_4 получается основная соль $FeOHSO_4$, при замещении одного гидроксила в $Bi(OH)_3$ кислотным остатком NO_3 получается основная соль $Bi(OH)_2NO_3$ и т. д.

Знание валентностей отдельных элементов и радикалов позволяет в простых случаях быстро составлять формулы очень многих химических соединений, что освобождает химика от необходимости механически их заучивать.

Так как составление формул окислов, оснований и нормальных солей хорошо известно из элементарного курса химии, то мы ограничимся здесь лишь примерами составления формул кислых и основных солей.

Пример 1. Составить формулу гидрокарбоната кальция — кислой соли угольной кислоты.

В состав этой соли должны входить атомы кальция и одновалентные кислотные остатки HCO_3. Так как кальций двухвалентен, то на один атом кальция надо взять два кислотных остатка. Следовательно, формула соли будет $Ca(HCO_3)_2$.

Пример 2. Составить формулу основного карбоната меди — основной медной соли угольной кислоты.

Эта соль должна состоять из одновалентных основных остатков CuOH и двухвалентных кислотных остатков CO_3. Поэтому формула соли будет $(CuOH)_2CO_3$ или $Cu_2(OH)_2CO_3$.

Правило составления формул по валентности приобретает бо́льшую наглядность, если изображать состав молекул так называемыми **структурными формулами**. Примерами структурных формул некоторых простейших соединений могут служить следующие:

Na—O—Na — окись натрия

Ca<(Cl)(Cl) — хлористый кальций

Mg<(O—H)(O—H) — гидроокись магния

(H—O)(H—O)>S<(=O)(=O) — серная кислота

Структурные формулы показывают не только, из каких атомов состоит молекула соединения, но и как эти атомы связаны между собой в молекуле. Во многих случаях эти формулы дают возможность объяснить те или иные свойства соединения, разобраться в валентности образующих его атомов и т. п. Особенно большую роль они играют в органической химии, где вещество часто состоит из очень сложных молекул.

22. Расчеты по формулам. Химическая формула вещества содержит очень много важных для химика сведений. Прежде всего она непосредственно показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента имеется в его молекуле. Затем она позволяет рассчитать ряд величин, характеризующих данное вещество. Укажем важнейшие из этих расчетов.

1. *Молекулярный вес вещества.* Вычисляется по формуле как сумма масс атомов, входящих в состав молекулы вещества. О точности найденного таким образом молекулярного веса уже сказано в предыдущем параграфе.

2. *Весовой состав сложного вещества.* Состав всякого вещества может быть выражен отношением масс содержащихся в нем элементов. Это отношение прямо вытекает из формулы вещества. Например, из формулы соды Na_2CO_3 видно, что

в ней на два атома натрия приходится один атом углерода и три атома кислорода. Так как атомный вес натрия 23, углерода 12 и кислорода 16, то отношение между массами этих элементов в любом количестве соды должно равняться:

$$23 \cdot 2 : 12 : 16 \cdot 3 = 46 : 12 : 48$$

Так же легко рассчитать по формуле и процентное содержание каждого элемента в данном веществе.

3. Плотность вещества в газообразном состоянии. Расчет производится по формуле:

$$d = \frac{M}{M_1}$$

где d — плотность вещества;
M — его молекулярный вес;
M_1 — молекулярный вес газа, по отношению к которому определяется плотность.

4. Масса одного литра газа при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.* Грамм-молекула любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 *л*, следовательно, масса (m) одного литра газа при тех же условиях будет равна молекулярному весу газа (M), деленному на 22,4:

$$m = \frac{M}{22{,}4}$$

5. Объем, занимаемый любым количеством газа. Если газ взят при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.*, то расчет проще всего произвести, исходя из величины грамм-молекулярного объема.

Если же газ находится при иных давлении и температуре, то вычисление объема производится по уравнению:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

где m — масса газа.

По этому же уравнению легко рассчитать массу любого объема газа при данных условиях.

23. Химические уравнения и расчеты по ним. Согласно атомно-молекулярной теории, всякая химическая реакция заключается в том, что молекулы одних веществ превращаются в молекулы других, состоящие из тех же атомов, что и прореагировавшие молекулы. Зная состав молекул веществ, вступающих в реакцию, и веществ, образующихся в результате реакции, мы можем выразить любую реакцию химическим уравнением.

Химическое уравнение — это сокращенная запись реакции при помощи химических формул. В таком уравнении слева от знака равенства пишут формулы взятых для реакции веществ, а справа —

формулы продуктов реакции. Так как общее число атомов при реакции остается неизменным, то в правильно составленном уравнении число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым.

Чтобы составить уравнение реакции, необходимо точно знать, какие вещества вступают в реакцию и какие образуются в результате реакции. Химическое уравнение является выражением фактов, установленных экспериментальным путем. Нельзя, написав в левой части уравнения формулы молекул взятых веществ, по своему усмотрению комбинировать из них в правой части уравнения любые новые молекулы.

В тех случаях, когда аналогичные реакции уже хорошо изучены, можно заранее предвидеть, каковы будут продукты взаимодействия взятых веществ. Известно, например, что при взаимодействии кислоты со щелочью или с окисью металла всегда получаются соль и вода, что при действии кислоты на соль обычно получается новая соль и новая кислота и т. д. Однако и здесь возможны неожиданности. Так, при действии соляной и разбавленной серной кислот на многие металлы выделяется водород и получаются соли взятых металлов, например:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Но если бы мы на этом основании составили аналогичное уравнение для реакции взаимодействия азотной кислоты с цинком, то сделали бы грубую ошибку, так как при действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется. Этот пример показывает, что выводы «по аналогии» не всегда надежны и поэтому их следует, по возможности, избегать.

При составлении уравнений необходимо всегда помнить, что, уравнивая число атомов в левой и правой половинах равенства, мы не имеем права изменять формулы веществ. Уравнивание достигается только правильным подбором коэффициентов.

Иногда вместо полного уравнения реакции дается только схема ее, указывающая, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции. В таких случаях мы будем заменять знак равенства стрелкой, направленной в сторону образующихся при реакции веществ. Например, схема реакции горения сероводорода имеет следующий вид:

$$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$$

Химические уравнения служат на практике для производства различных расчетов, связанных с той или иной реакцией. Напомним, что каждая формула в химическом уравнении изображает не только молекулу, но и определенное весовое количество вещества, отвечающее его молекулярному весу, например одну грамм-

молекулу. Подставляя в уравнение вместо формул число молей соответствующих веществ, мы узнаем количественные соотношения между всеми участвующими в реакции веществами. Так, например, уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода можно расшифровать следующим образом:

$2H_2$	+	O_2	=	$2H_2O$
2 *моль*		1 *моль*		2 *моль*
$2 \cdot 2 = 4$ *г*		32 *г*		$2 \cdot 18 = 36$ *г*

Из уравнения видно, что 4 *г* водорода, соединяясь с 32 *г* кислорода, дают 36 *г* воды *.

Таким образом, составив уравнение реакции и определив по нему число молей реагирующих веществ, мы можем делать всевозможные расчеты, необходимые для воспроизведения данной реакции в лаборатории или на производстве.

В тех случаях, когда в реакции участвуют газообразные вещества, уравнение реакции дает представление не только о массах, но и об относительных объемах реагирующих газов, что видно из следующего примера:

	$2CO$	+ O_2 =	$2CO_2$
Масса газа, *г*	56	32	88
Объем газа при нормальных условиях, *л*	44,8 (2 об.)	22,4 (1 об.)	44,8 (2 об.)

Поэтому если по условиям задачи требуется узнать объем вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции газа, то нет необходимости предварительно вычислять его массу. По уравнению реакции мы можем непосредственно рассчитать требуемый объем.

Пример. Сколько литров кислорода можно получить, разлагая 100 *г* бертолетовой соли?

Составляем уравнение реакции и отмечаем под формулой бертолетовой соли ее массу, отвечающую, в соответствии с формулой, удвоенному молекулярному весу, а под формулой кислорода — его объем в литрах, соответствующий утроенному молекулярному весу:

$2KClO_3$	=	$2KCl$	+	$3O_2$
$2 \cdot 122{,}5$				$3 \cdot 22{,}4$
245 *г*				67,2 *л*

Затем, как обычно, составляем пропорцию и находим из нее искомый объем, минуя вычисление массы полученного кислорода и перевод ее в литры:

$$245 : 100 = 67{,}2 : x; \quad x = \frac{67{,}2 \cdot 100}{245} = 27{,}4 \text{ л}$$

Полученный объем кислород занимает при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.*; если в задаче указана иная температура и иное давление, то необходимо сделать соответствующий пересчет.

* Конечно, количества реагирующих веществ можно выразить не только в граммах, но и в других единицах, например в килограммах, тоннах и т. п., от этого количественные соотношения не изменятся.

24. Превращение энергии при химических реакциях. Многие химические реакции, как например, горение органических веществ, соединение металлов с серой или хлором, нейтрализация кислот щелочами и др., сопровождаются выделением значительных количеств тепла. Такие реакции, как разложение углекислого кальция, разложение окиси ртути и ряд других, наоборот, требуют непрерывного притока тепла извне и тотчас же приостанавливаются, если прекратить нагревание. Очевидно, в этих случаях превращение происходит с поглощением тепла. При некоторых реакциях наряду с выделением тепла наблюдается также выделение света.

Тщательное изучение всевозможных химических процессов показало, что химическое превращение всегда связано с выделением или поглощением энергии. Эти явления составляют существенную особенность химических превращений; для практики они часто даже важнее, чем происходящее в то же время образование новых веществ. Поэтому мы рассмотрим выделение и поглощение энергии при химических реакциях несколько подробнее.

Выделение энергии в форме тепла при соединении различных веществ показывает, что эти вещества до соединения уже содержали в себе некоторый запас энергии. Форма энергии, «освобождающейся» только при химических превращениях, и называется х и м и ч е с к о й э н е р г и е й.

Освобождение химической энергии связано с превращением ее в другие формы энергии. Так, например, когда водород соединяется с кислородом, их химическая энергия превращается в тепловую и проявляется в виде выделяющегося при реакции тепла. Понятно, что в образовавшейся воде уже нет того количества энергии, которое содержали водород и кислород вместе до их соединения. Но это отнюдь не значит, что в воде совсем не осталось химической энергии. Вода в свою очередь может взаимодействовать с другими веществами с выделением тепла; следовательно, в ней еще имеется запас химической энергии. Вообще при химических превращениях освобождается только часть содержащейся в веществах энергии; всей химической энергии мы не можем исчерпать и не знаем, как велик ее запас в различных веществах. Измеряя тепловой эффект реакции, мы можем судить только об изменении этого запаса.

Чаще всего химическая энергия переходит в тепловую. Значительно реже приходится наблюдать переход химической энергии в световую. Обыкновенно в тех случаях, когда при реакции выделяется свет, химическая энергия превращается в световую не прямо, а через тепловую энергию. Например, появление света при горении угля является следствием сильного накаливания угля за счет выделяющегося при реакции тепла. Такой же эффект можно получить, если нагреть уголь до высокой температуры чисто физическим путем, например пропуская ток через угольную нить электрической лампочки. Но известны и такие, правда, очень немногочисленные про-

цессы, где химическая энергия превращается в световую непосредственно. Сюда относится свечение фосфора на воздухе, свечение гнилого дерева и т. п. Во всех этих случаях выделение света происходит без сколько-нибудь заметного повышения температуры.

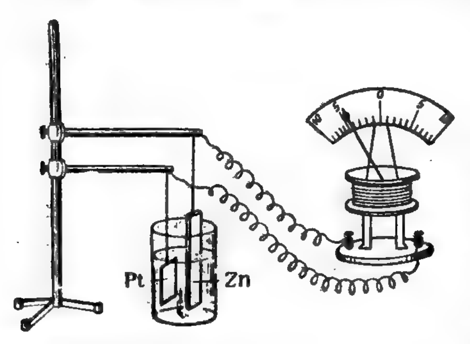


Рис. 4. Установка для демонстрации превращения химической энергии в электрическую.

Химическая энергия может также превращаться в электрическую. Чтобы показать это на опыте, погрузим две пластинки — платиновую и цинковую — в стакан с разбавленной серной кислотой и соединим концы их проволоками с гальванометром (рис. 4). Стрелка гальванометра тотчас же отклоняется, указывая на появление электрического тока. В то же время из жидкости выделяются пузырьки водорода, а цинк и серная кислота постепенно расходуются.

Следует заметить, что химическому превращению подвергаются только цинк и серная кислота, платина же остается неизмененной и служит лишь проводником электрического тока. Таким образом, в этих условиях химическая энергия цинка и серной кислоты переходит в электрическую энергию.

Изменяя условия, можно осуществить переход химической энергии в механическую. Это легко продемонстрировать при помощи установки, изображенной на рис. 5. В склянку *1* налита серная кислота и помещено несколько кусочков цинка. Выделяющийся при взаимодействии цинка с серной кислотой водород давит на воду, налитую в склянку *2*, и заставляет ее подниматься по трубке вверх. Химическая энергия цинка и серной кислоты превращается здесь в объемную энергию сжатого газа, а последняя — в потенциальную энергию поднятой воды; если под конец трубки подставить колесико *3* с лопастями, то вытекающая из трубки вода будет приводить колесико в движение, совершая некоторую работу.

При разложении взрывчатых веществ химическая энергия тоже превращается в механическую — частью непосредственно, частью перейдя сначала в тепло.

Итак, освобождающаяся при химических превращениях химическая энергия может переходить в тепловую, световую, электрическую и механическую энергию. Но и обратно, все эти формы энергии могут превращаться в химическую. Чаще всего происходит превращение тепловой энергии в химическую. Как известно, разложение многих веществ требует непрерывного нагревания. Сообщаемое тепло поглощается при реакции и превращается в химиче-

скую энергию продуктов разложения. Поэтому, например, ртуть и кислород, полученные путем разложения окиси ртути, содержат в сумме больше химической энергии, чем окись ртути, из которой они образовались.

Известны также и реакции соединения, сопровождающиеся поглощением тепла. Например, получение азотной кислоты из воздуха основано на том, что при высокой температуре азот соединяется с кислородом, поглощая тепло и образуя окись азота NO, которая затем может быть превращена в азотную кислоту. В данном случае сложное вещество — окись азота — обладает бо́льшим запасом энергии, чем простые вещества — азот и кислород, из которых она образовалась.

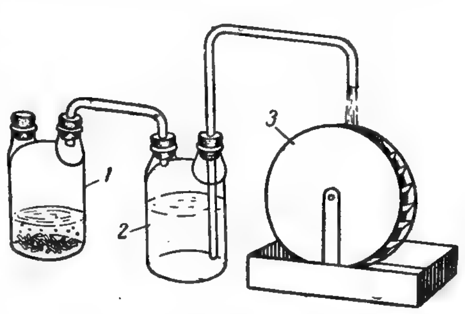


Рис. 5. Установка для демонстрации превращения химической энергии в механическую:

1 — склянка с цинком и серной кислотой; 2 — склянка с водой; 3 — колесико с лопастями.

Превращение электрической энергии в химическую происходит при разложении веществ при помощи электрического тока. Примером такого превращения может служить разложение воды электрическим током. Подобным же путем в настоящее время получают многие металлы из их соединений, а также различные химические продукты: бертолетову соль, хлор, каустическую соду и др.

Очень важную роль в природе играет превращение световой энергии в химическую, сопровождающее процесс усвоения двуокиси углерода, содержащейся в воздухе, зелеными растениями. Этот процесс, поддерживающий всю органическую жизнь на земле, требует непрерывного притока энергии извне. Такой энергией является энергия солнечных лучей, которая поглощается растениями и превращается в химическую энергию образующихся в растениях веществ.

Разложение некоторых веществ на свету также сопровождается поглощением световой энергии и ее превращением в химическую. Так, например, хлористое или бромистое серебро может неограниченно долго сохраняться в темноте, но при действии света постепенно распадается на свои составные части, причем серебро выделяется в виде мельчайших черных крупинок. На этом основано применение хлористого и бромистого серебра в фотографии.

Так как выделение или поглощение энергии при химических реакциях чаще всего происходит в форме тепла, то все реакции, протекающие с выделением энергии, называются **экзотермическими**. Реакции же, при которых энергия поглощается, получили название **эндотермических**. В соответствии

с этим и химические соединения, образовавшиеся из простых веществ с выделением энергии, называют экзотермическими в отличие от эндотермических соединений, при образовании которых энергия поглощается. Эндотермических соединений гораздо меньше, чем экзотермических; они содержат по сравнению с экзотермическими соединениями значительно больший запас энергии и сравнительно легко разлагаются, т. е. более или менее нестойки. Экзотермические соединения обычно образуются при низких или умеренных температурах; они более стойки и гораздо труднее разлагаются, чем эндотермические соединения.

Из закона сохранения энергии непосредственно вытекает следующее положение:

Если при образовании какого-либо химического соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество тепла, то при разложении этого соединения на исходные вещества такое же количество тепла поглощается (или выделяется).

В самом деле, если бы при образовании сложного вещества выделялось больше тепла, чем его затрачивается на разложение того же вещества, то, заставив сначала простые вещества соединиться, а затем разложив образовавшееся соединение, мы получили бы некоторый излишек тепла из ничего, а этого по закону сохранения энергии не может быть. Отсюда понятно, что чем больше тепла выделяется при образовании химического соединения, тем больше энергии надо затратить на его разложение. Поэтому экзотермические соединения более прочны, чем эндотермические.

25. Термохимические уравнения. Количество тепла, выделившегося или поглощенного при реакции, может быть измерено и включено в уравнение реакции. Выражают это количество в любых единицах энергии — в больших и малых калориях (соответственно, *ккал* и *кал*), в джоулях (*дж*) и килоджоулях (*кдж*) и др.; 1 *ккал* = 4186,8 *дж* или 4,1868 *кдж*. Все измерения принято относить к грамм-молекулярным количествам образующихся веществ, так как с химической точки зрения могут быть сравниваемы только эти количества.

Количество тепла, выделяющегося или поглощающегося при образовании одной грамм-молекулы химического соединения из простых веществ, называется *теплотой образования данного соединения.* Например, выражение «теплота образования воды равна 68,3 *ккал*» означает, что при образовании одной грамм-молекулы, т. е. 18 *г* воды из 2 *г* водорода и 16 *г* кислорода выделяется 68,3 большой калории.

Если теплота образования какого-либо вещества указывается со знаком минус, то это значит, что при образовании данного вещества тепло не выделяется, а поглощается. Например, теплота образования окиси азота равна —21,6 *ккал*.

Химические уравнения, в которых указывается количество выделяющегося или поглощающегося при реакции тепла, называют **термохимическими**. В таких уравнениях химические символы и формулы всегда означают грамм-атомы или грамм-молекулы, а тепловой эффект реакции выражается в больших калориях или килоджоулях и дается со знаком плюс, если реакция экзотермична, и со знаком минус, если она эндотермична. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды из водорода и кислорода имеет вид:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 136{,}6\ \textit{ккал} \quad (571{,}92\ \textit{кдж})$$

или

$$\underset{2\,г}{H_2} + \underset{16\,г}{{}^1/_2O_2} = \underset{18\,г}{H_2O} + 68{,}3\ \textit{ккал} \quad (285{,}96\ \textit{кдж})$$

Это уравнение показывает, что в 2 *г* водорода и 16 *г* кислорода запас внутренней энергии больше, чем в 18 *г* воды, на величину, эквивалентную 68,3 *ккал* (285,96 *кдж*)*.

Образование окиси азота из азота и кислорода сопровождается не выделением, а поглощением тепла; оно выражается следующим термохимическим уравнением:

$${}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO - 21{,}6\ \textit{ккал} \quad (-90{,}43\ \textit{кдж})$$

Как следует из уравнения, в данном случае исходные вещества — азот и кислород — содержат меньше энергии, чем образовавшаяся на них окись азота.

Подобным же образом записывают тепловые эффекты и других химических реакций. В качестве примера приведем еще термохимическое уравнение реакции горения ацетилена C_2H_2:

$$C_2H_2 + 2{}^1/_2O_2 = 2CO_2 + H_2O + 310{,}5\ \textit{ккал} \quad (1300\ \textit{кдж})$$

Из уравнения следует, что горение ацетилена — экзотермическая реакция и что при сжигании одной грамм-молекулы этого вещества выделяется 310,5 *ккал* (1300 *кдж*) тепла.

Тепловой эффект каждой химической реакции является, при заданной температуре, строго определенной величиной, зависящей, однако, от агрегатного состояния (и аллотропного видоизменения) вступающих в реакцию и образующихся при реакции веществ. Например, теплота образования водяного пара равна 57,8 *ккал*, а жидкой воды 68,3 *ккал*. Разница в 10,5 *ккал* представляет собой

* Дробные коэффициенты при формулах в термохимических уравнениях вполне допустимы, так как в данном случае формулы обозначают грамм-молекулы, а не молекулы.

теплоту конденсации воды, выделяющуюся при переходе воды из газообразного состояния в жидкое *.

При написании термохимических уравнений агрегатное состояние веществ отмечается буквами, поставленными в скобках при формулах соответствующих веществ: (т) — твердое состояние, (ж) — жидкое, (г) — газ. Например:

$$C\ (т) + O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 94\ \textit{ккал}$$

$$H_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) = H_2O\ (г) + 57{,}8\ \textit{ккал}$$

Если агрегатное состояние веществ не вызывает сомнений, то эти обозначения опускаются.

Термохимические уравнения более полно отражают происходящие при реакциях изменения вещества, чем обыкновенные химические уравнения. Они не только показывают, какие вещества вступают в реакцию и какие вещества образуются в результате реакции, но и дают представление о тех превращениях энергии, которыми данная реакция сопровождается.

26. Реальность атомов и молекул. Атомно-молекулярное учение имело огромное значение для химии, которая благодаря ему стала быстро развиваться и в короткое время достигла блестящих успехов.

Однако в конце девятнадцатого века, когда это учение дало уже столько ценных результатов, возникло реакционное течение, в корне отрицавшее само существование атомов и молекул. Под влиянием идеалистической философии в Германии появилась так называемая «энергетическая» школа химиков, возглавлявшаяся известным ученым Оствальдом, в основу теоретических воззрений которой было положено отвлеченное понятие энергии, не связанной с материей. Сторонники этой школы считали, что все внешние явления могут быть объяснены как процессы между энергиями, и категорически отвергали существование атомов и молекул, как недоступных непосредственному чувственному восприятию частиц.

Энергетическое учение Оствальда являлось одной из разновидностей идеалистических философских течений, направленных против материализма в науке. Отрывая энергию, т. е. движение от материи, допуская существование нематериального движения, последователи Оствальда тем самым молчаливо признавали, что наше сознание, мысль, ощущения существуют самостоятельно, как нечто первичное, не связанное с материей. Химические элементы рассматривались ими не как определенные вещества, а как различные формы химической энергии.

Реакционная сущность учения Оствальда была блестяще вскрыта В. И. Лениным в его труде «Материализм и эмпириокритицизм».

* Теплота конденсации указана для 25° С, так как все значения теплот образования тоже даются для этой температуры.

В пятой главе этого произведения Ленин, говоря о связи философского идеализма с некоторыми новыми течениями в физике, останавливается и на «философии» Оствальда, доказывает всю ее несостоятельность и неизбежность ее поражения в борьбе с материализмом.

«...попытка *мыслить* движение без материи, — пишет Ленин, — протаскивает *мысль*, оторванную от материи, а это и есть философский идеализм» *.

Ленин не только полностью вскрыл идеалистическую основу оствальдовских рассуждений, но и показал содержащиеся в них внутренние противоречия. Выдвигая философскую идею о существовании движения без материи, Оствальд отвергает объективное существование материи, но в то же время как физико-химик сам на каждом шагу трактует энергию материалистически, опираясь на закон сохранения и превращения энергии. «Превращение энергии, — констатирует Ленин, — рассматривается естествознанием как объективный процесс, независимый от сознания человека и от опыта человечества, т. е. рассматривается материалистически. И у самого Оствальда в массе случаев, даже вероятно в громадном большинстве случаев, под энергией разумеется *материальное* движение» **.

Вскоре новые поразительные открытия, которыми ознаменовалось начало двадцатого века, настолько неопровержимо доказали реальность атомов и молекул, что в конце концов даже Оствальд вынужден был признать их существование.

Из экспериментальных исследований, посвященных вопросу о существовании атомов и молекул, особенный интерес представляют работы французского физика Перрена по изучению распределения и движения частиц в суспензиях ***.

Приготовив суспензию, содержавшую частицы одинакового размера, видимые в микроскоп, Перрен исследовал распределение в ней частиц. В результате многочисленных опытов, проведенных с необычайной тщательностью, им было доказано, что распределение частиц суспензии по высоте в точности соответствует закону уменьшения концентрации газов с высотой, выведенному из кинетической теории газов. Таким образом, Перрен показал, что суспензии — это настоящие модели газов; следовательно, отдельные молекулы существуют и в газах, только они невидимы вследствие их малой величины.

Еще более убедительными оказались результаты, полученные Перреном при наблюдении движения частиц суспензии.

При рассмотрении капли жидкости с взвешенными в ней частицами в сильный микроскоп можно видеть, что частицы не остаются в покое, но непрерывно движутся во всевозможных направлениях. Движение частиц отличается крайней беспорядочностью. Если проследить под микроскопом путь отдельной частицы, то получается очень сложная зигзагообразная линия, указывающая на отсутствие всякой закономерности в движении частиц (рис. 6). Это движение может продолжаться сколько угодно времени, не ослабевая и не изменяя своего характера.

---

* В. И. Ленин, Соч., изд. 4-е, т. 14, стр. 255.

** Там же, стр. 259.

*** Суспензиями называются системы, состоящие из жидкости с взвешенными в ней мельчайшими частицами твердого вещества.

Описываемое явление было открыто в 1827 г. английским ботаником Броуном и получило название броуновского движения. Однако объяснение ему было дано только в шестидесятых годах на основе молекулярно-кинетических представлений. Согласно этому объяснению, причиной видимого движения частиц суспензии является невидимое тепловое движение окружающих их молекул жидкости. Толчки, получаемые частицами суспензии со всех сторон от молекул жидкости, не могут, конечно, в точности уравновешивать друг друга; в каждый данный момент равновесие нарушается в пользу того или иного направления, в результате чего частицы и совершают свой причудливый путь. Таким образом, уже самый факт существования броуновского движения свидетельствует о реальности молекул и дает картину их беспорядочного движения, так как взвешенные частицы в общем повторяют те же движения, что и молекулы жидкости. Но Перрен в своих исследованиях пошел еще дальше: путем длительных наблюдений за движением частиц под микроскопом ему удалось определить среднюю скорость перемещения частиц. Отсюда, зная массу частиц приготовленной суспензии, Перрен вычислил их среднюю кинетическую энергию. Результат получился поразительный. Оказалось, что кинетическая энергия частиц как раз соответствует кинетической энергии молекул газа, вычисленной для той же температуры на основании кинетической теории. Частицы Перрена были примерно в 10^{12} раз тяжелее молекул водорода, кинетическая же энергия тех и других одинакова. После установления этих фактов уже невозможно было отрицать объективную реальность молекул.

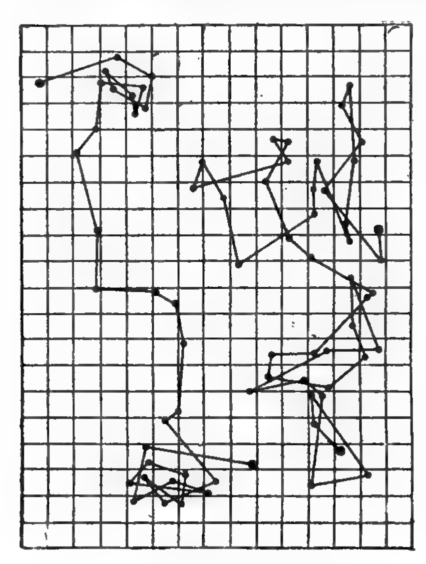


Рис. 6. Движение частиц.

В настоящее время броуновское движение рассматривается и как следствие теплового движения молекул жидкости, и как самостоятельное тепловое движение частиц суспензии. Последние представляют собой как бы молекулы-гиганты, участвующие в тепловом движении наравне с невидимыми молекулами жидкости. Никакого принципиального различия между теми и другими не существует.

Опыты Перрена не только доказали, что молекулы действительно существуют, но и дали возможность рассчитать число молекул в одной грамм-молекуле газа. Это число, имеющее, как мы знаем, универсальное значение, получило название **числа Авогадро**. По вычислениям Перрена, оно оказалось равным приблизительно $6{,}5 \cdot 10^{23}$, что очень близко подходило к значениям этой величины, найденным ранее другими способами. Впоследствии число Авогадро много раз определялось совершенно различными физическими методами, причем результаты всегда получались очень близкими. Такое совпадение результатов свидетельствует о правильности найденного числа и служит неоспоримым доказательством реального существования молекул.

Точное значение числа Авогадро $(6{,}02296 \pm 0{,}0006) \cdot 10^{23}$, однако в расчетах, не требующих большой точности, его принимают равным

$$6{,}02 \cdot 10^{23}$$

Колоссальная величина числа Авогадро выходит за пределы нашего воображения. Некоторое представление о ней можно составить только путем сравнений.

Положим, например, что один моль, т. е. 18 *г*, воды равномерно распределен по всей поверхности земного шара. Простой подсчет показывает, что на каждый квадратный сантиметр поверхности придется около 100 000 молекул.

Приведем еще другое сравнение. Допустим, что нам удалось каким-то способом пометить все молекулы, содержащиеся в 18 *г* воды. Если затем вылить эту воду в море и дождаться, чтобы она равномерно перемешалась со всеми водами земного шара, то, зачерпнув в любом месте стакан воды, мы найдем в нем около 100 отмеченных нами молекул.

Так как грамм-молекула любого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 *л*, то в 1 *мл* газа содержится при этих условиях $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул. Если довести разрежение газа в каком-нибудь сосуде даже до крайнего предела, которого позволяют достигнуть наилучшие насосы (приблизительно до одной десятимиллиардной доли атмосферы), т. е. получить то, что мы практически считаем «безвоздушным пространством», то все-таки в 1 $см^3$ этого пространства молекул останется примерно столько, сколько людей на земном шаре. По этому можно судить, как ничтожны должны быть размеры молекул и атомов, если столь огромное число их умещается в 1 $см^3$. И тем не менее физики различными способами вычислили эти размеры. Оказывается, что если представить себе молекулы в виде крошечных шариков, то диаметр их будет измеряться стомиллионными долями сантиметра. Например, диаметр молекулы кислорода равняется приблизительно $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ *см*, диаметр молекулы водорода $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см* и диаметр атома водорода $1 \cdot 10^{-8}$ *см*.

Для выражения таких малых величин очень удобно принять за единицу длины одну стомиллионную долю сантиметра (10^{-8} *см*). Эта единица была предложена шведским физиком Ангстремом для измерения длин световых волн и по его имени названа а н г с т р е м о м. Обозначается она символом Å. Линейные размеры атомов и молекул выражаются обычно несколькими ангстремами.

Зная число молекул в одной грамм-молекуле, а следовательно, и число атомов в одном грамм-атоме, можно рассчитать массу атома любого элемента в граммах. Например, разделив грамм-атом водорода на число Авогадро, получим массу атома водорода в граммах:

$$\frac{1{,}00797}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}67 \cdot 10^{-24} = 0{,}000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,001\,67 \text{ г}$$

Так же легко выразить в граммах массы других атомов и молекул. Заметим для сравнения, что наименьшая разница в массе, которую мы еще можем обнаружить при помощи самых чувствительных микровесов, составляет около $3 \cdot 10^{-10}$ *г* при наибольшей нагрузке весов в 5 *мг*.

В настоящее время наука располагает средствами, позволяющими точно определять размещение атомов и молекул в пространстве, расстояния между ними, а в некоторых случаях даже фотографировать отдельные молекулы.

ГЛАВА III

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

После утверждения атомно-молекулярной теории важнейшим событием в химии было открытие периодического закона. Это открытие, сделанное в 1868 г. гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым, создало новую эпоху в химии, определив пути ее развития на много десятков лет вперед. Опирающаяся на периодический закон классификация химических элементов, которую Менделеев выразил в форме периодической системы, сыграла очень важную роль в изучении свойств химических элементов и дальнейшем развитии учения о строении вещества. Поэтому рассмотрению современной теории строения атома должно предшествовать ознакомление с периодической системой.

27. Начало классификации элементов. Сравнение свойств химических элементов с давних пор привело к делению их на две большие группы — металлы и неметаллы, или металлоиды *. Это деление было основано в первую очередь на различии во внешних, физических свойствах простых веществ.

Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей тепло- и электропроводностью. При обыкновенной температуре все металлы (кроме ртути) твердые вещества.

Металлоиды не имеют перечисленных выше свойств. Они не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят тепло и электричество. Многие из них при обычных условиях газообразны.

Но главным критерием для отнесения элемента к той или другой группе служат его химические свойства, особенно характер его окислов: окислы металлов имеют преимущественно основной характер, окислы металлоидов — кислотный.

Ярко выраженными металлическими или металлоидными свойствами обладают, однако, далеко не все представители указанных двух групп. В действительности мы наблюдаем постепенный переход от типичных металлов к типичным металлоидам. Поэтому провести

* Название металлоиды было введено в химию Берцелиусом (1808 г.) для обозначения простых веществ неметаллического характера. Следует заметить, что это название является неудачным, так как слово «металлоид» буквально означает похожий на металл.

резкую границу между теми и другими не представляется возможным. Относя данный элемент к металлам или к металлоидам, мы лишь отмечаем, какие его свойства — металлические или металлоидные — выражены в большей степени.

Деление элементов на металлы и металлоиды являлось по существу первой и самой простой их классификацией. Но с течением времени такая классификация перестала удовлетворять химиков. Появляются попытки разделить элементы по сходству их свойств на более мелкие группы, причем большинство исследователей невольно наталкивается на мысль установить связь между химическими свойствами элементов и их атомными весами и этот принцип положить в основу классификации.

В 1829 г. Деберейнер опубликовал опыт группировки элементов по сходству их химических свойств. Он нашел, что сходные по свойствам элементы могут быть сгруппированы по три, причем атомный вес одного из них оказывается приблизительно равным среднему арифметическому из атомных весов двух других элементов, например:

Литий	7	$\frac{7+39}{2}=23$
Натрий	23	
Калий	39	
Хлор	35,5	$\frac{35,5+126,5}{2}=81$
Бром	80	
Иод	126,5	

Такие группы Деберейнер назвал т р и а д а м и. Он полагал, что найденные им соотношения могут послужить основой для систематической группировки элементов. Однако из всех известных в то время элементов ему удалось выделить только четыре триады.

Не останавливаясь на ряде других попыток подобного же рода, упомянем лишь о непосредственных предшественниках Менделеева.

В 1863 г. Ньюлэндс, располагая элементы последовательно, в порядке возрастания их атомных весов, заметил, что восьмой по счету элемент, начиная с любого, приблизительно повторяет свойства первого, подобно восьмой ноте в музыке. Ньюлэндс назвал эту закономерность «законом октав» и, исходя из нее, попытался разбить все известные ему элементы на группы (октавы).

Для иллюстрации системы Ньюлэндса приводим первые три октавы:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

Размещая элементы в октавах, Ньюлэндс действовал очень произвольно: иногда он переставлял их, искусственно подгоняя под свою схему, иногда ставил на одно место два элемента. Система

Ньюлэндса содержала много противоречий, однако в ее основе лежала правильная мысль о периодическом изменении свойств элементов с увеличением их атомного веса.

В следующем 1864 г. появилась работа Лотара Мейера, в которой дана таблица, содержащая некоторые химические элементы, распределенные по валентности на шесть групп. Отмечая, что разности величин атомных весов последовательно расположенных элементов каждой группы характеризуются определенным постоянством, Мейер заканчивает свою работу словами: «Нельзя сомневаться, что имеется закономерность в числовых величинах атомных весов». Однако более определенных выводов, выражающих характер и значение этой закономерности, Мейер не сделал.

Деберейнер, Ньюлэндс, Мейер и другие предшественники Менделеева в области систематики химических элементов преследовали только узко классификационные цели и не шли дальше распределения отдельных элементов по группам на основании их химического сходства. При этом каждый элемент рассматривался ими как нечто совершенно обособленное, не стоящее в какой-либо связи с другими элементами.

28. Периодический закон Д. И. Менделеева. В отличие от своих предшественников Менделеев был глубоко убежден, что между всеми химическими элементами должна существовать закономерная связь, объединяющая их в единое целое, и пришел к заключению, что в основу систематики элементов должен быть положен их атомный вес, т. е. величина, характеризующая относительную массу атома.

«...по смыслу всех точных сведений о явлениях природы, — говорил Менделеев, — *масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства...* Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами, с другой» *.

Действительно, расположив все элементы в порядке возрастающих атомных весов, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы встречаются через правильные интервалы и что, таким образом, одни и те же свойства периодически повторяются в ряду элементов.

Эта замечательная закономерность получила свое выражение в периодическом законе, который Менделеев формулировал следующим образом:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.

* Д. И. Менделеев. Основы химии, т. II, Госхимиздат, 1947, стр. 80.

Чтобы познакомиться с найденной Менделеевым закономерностью, выпишем подряд по возрастающему атомному весу первые 20 элементов.

Под символом каждого элемента поместим формулу его высшего кислородного соединения, отвечающего наибольшей валентности элемента:

H	**He**	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**
водород	гелий	литий	бериллий	бор	углерод	азот
1	4	6,9	9	10,8	12	14
H_2O	—	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
O	**F**	**Ne**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**
кислород	фтор	неон	натрий	магний	алюминий	кремний
16	19	20,2	23	24,3	27	28,1
—	—	—	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
P	**S**	**Cl**	**Ar**	**K**	**Ca**	
фосфор	сера	хлор	аргон	калий	кальций	
31	32,1	35,5	39,9	39,1	40,1	и т. д.
P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—	K_2O	CaO	

В этом ряду сделано исключение только для калия, который должен был бы стоять впереди аргона. Как увидим впоследствии, это исключение находит себе полное оправдание в современной теории строения атома.

Оставляя пока в стороне водород и гелий, посмотрим, какова последовательность в изменении свойств остальных элементов.

Литий — одновалентный металл, энергично разлагающий воду с образованием сильной щелочи. За литием идет бериллий — тоже металл, но двухвалентный, медленно разлагающий воду при обыкновенной температуре. После бериллия стоит бор — трехвалентный элемент со слабо выраженными металлоидными свойствами, проявляющий в то же время некоторые свойства металла. Следующее место в ряду занимает углерод — четырехвалентный металлоид. Далее идут: азот — элемент с довольно резко выраженными металлоидными свойствами, в высшем окисле N_2O_5 являющийся пятивалентным; кислород — типичный металлоид; наконец, седьмой элемент фтор — самый энергичный из металлоидов, кислородных соединений которого долгое время не было известно.

Из этого беглого обзора свойств семи перечисленных элементов мы видим, что металлические свойства, ярко выраженные у лития, постепенно ослабевают при переходе от одного элемента к другому, уступая место металлоидным свойствам, которые достигают высшей степени у фтора. В то же время по мере увеличения атомного веса валентность элементов по отношению к кислороду, начиная с единицы у лития, правильно увеличивается на единицу для каждого следующего элемента.

Если бы изменение свойств и дальше происходило в том же направлении, то после фтора следовал бы элемент с еще более

ярко выраженными металлоидными свойствами. В действительности же следующий за фтором элемент — неон представляет собой инертный газ, не соединяющийся с другими элементами и не проявляющий ни металлических, ни металлоидных свойств.

За неоном идет натрий — одновалентный металл, похожий на литий. С ним мы как бы вновь возвращаемся к началу пройденной нами лестницы свойств. Действительно, за натрием следует магний — аналог бериллия; потом алюминий, хотя и металл, а не металлоид, как бор, но тоже трехвалентный, обнаруживающий некоторые металлоидные свойства. После него идут кремний — четырехвалентный металлоид, во многих отношениях сходный с углеродом; пятивалентный фосфор, по химическим свойствам похожий на азот; сера — элемент с резко выраженными металлоидными свойствами; хлор — очень энергичный металлоид, принадлежащий, как известно, к той же группе галогенов, что и фтор, и, наконец, опять инертный газ аргон.

Если проследить изменение свойств всех остальных элементов, то окажется, что в общем оно происходит в таком же порядке, как и у первых шестнадцати (не считая водорода и гелия) элементов: за аргоном опять идет одновалентный щелочной металл калий, затем двухвалентный металл кальций, сходный с магнием, и т. д.

Таким образом, *изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомного веса не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер*. Через определенное число элементов происходит как бы возврат назад, к исходной точке, после чего в известной мере вновь повторяются свойства предыдущих элементов в той же последовательности, но с некоторыми качественными различиями.

29. Периодическая система элементов. Ряды элементов, в пределах которых свойства изменяются последовательно, как, например, ряд из восьми элементов от лития до неона или от натрия до аргона, Менделеев назвал периодами. Если мы напишем эти два периода один под другим так, чтобы под литием находился натрий, а под неоном — аргон, то получим следующее расположение элементов:

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

При таком расположении в вертикальные столбики попадают элементы, сходные по своим свойствам и обладающие одинаковой валентностью, например литий и натрий, бериллий и магний и т. д.

Разделив все элементы на периоды и располагая один период под другим так, чтобы сходные по свойствам и типу образуемых соединений элементы приходились друг под другом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической систе-

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Периоды	Ряды	Группы I	II	III	IV
1	I	1. H Водород 1,00797			
2	II	3. Li Литий 6,939	4. Be Бериллий 9,0122	5. B Бор 10,811	6. C Углерод 12,01115
3	III	11. Na Натрий 22,9898	12. Mg Магний 24,312	13. Al Алюминий 26,9815	14. Si Кремний 28,086
4	IV	19. K Калий 39,102	20. Ca Кальций 40,08	21. Sc Скандий 44,956	22. Ti Титан 47,90
	V	29. Cu Медь 63,54	30. Zn Цинк 65,37	31. Ga Галлий 69,72	32. Ge Германий 72,59
5	VI	37. Rb Рубидий 85,47	38. Sr Стронций 87,62	39. Y Иттрий 88,905	40. Zr Цирконий 91,22
	VII	47. Ag Серебро 107,870	48. Cd Кадмий 112,40	49. In Индий 114,82	50. Sn Олово 118,69
6	VIII	55. Cs Цезий 132,905	56. Ba Барий 137,34	57. La* Лантан 138,91	72. Hf Гафний 178,49
	IX	79. Au Золото 196,967	80. Hg Ртуть 200,59	81. Tl Таллий 204,37	82. Pb Свинец 207,19
7	X	87. Fr Франций [223]	88. Ra Радий [226]	89. Ac** Актиний [227]	(Th)
Высшие солеобра					
		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2
Газообразные водород					
					RH_4

*Ланта

58. Ce	59. Pr	60. Nd	61. Pm	62. Sm	63. Eu	64. Gd
Церий	Празеодим	Неодим	Прометий	Самарий	Европий	Гадолиний
140,12	140,907	144,24	[147]	150,35	151,96	157,25

** Акти

90. Th	91. Pa	92. U	93. Np	94. Pu	95. Am	96. Cm
Торий	Протактиний	Уран	Нептуний	Плутоний	Америций	Кюрий
232,038	[231]	288,03	[237]	[242]	[243]	[247]

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

элементов

V	VI	VII	VIII			0
						2. He Гелий 4,0026
7. N Азот 14,0067	**8. O** Кислород 15,9994	**9. F** Фтор 18,9984				**10. Ne** Неон 20,183
15. P Фосфор 30,9738	**16. S** Сера 32,064	**17. Cl** Хлор 35,453				**18. Ar** Аргон 39,948
23. V Ванадий 50,942	**24. Cr** Хром 51,996	**25. Mn** Марганец 54,9381	**26. Fe** Железо 55,847	**27. Co** Кобальт 58,9332	**28. Ni** Никель 58,71	
33. As Мышьяк 74,9216	**34. Se** Селен 78,96	**35. Br** Бром 79,909				**36. Kr** Криптон 83,80
41. Nb Ниобий 92,906	**42. Mo** Молибден 95,94	**43. Tc** Технеций [99]	**44. Ru** Рутений 101,07	**45. Rh** Родий 102,905	**46. Rd** Палладий 106,4	
51. Sb Сурьма 121,75	**52. Te** Теллур 127,60	**53. J** Иод 126,9044				**54. Xe** Ксенон 131,30
73. Ta Тантал 180,948	**74. W** Вольфрам 183,85	**75. Re** Рений 186,2	**76. Os** Осмий 190,2	**77. Ir** Иридий 192,2	**78. Pt** Платина 195,09	
83. Bi Висмут 208,980	**84. Po** Полоний [209]	**85. At** Астат [210]				**86. Rn** Радон [222]
(Pa)	**(U)**					

зующие окислы

R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	

ные соединения

RH_3	RH_2	RH		

ниды

65. Tb Тербий 158,924	**66. Dy** Диспрозий 162,50	**67. Ho** Гольмий 164,930	**68. Er** Эрбий 167,26	**69. Tu** Тулий 168,934	**70. Yb** Иттербий 173,04	**71. Lu** Лютеций 174,97

ниды

97. Bk Берклий [247]	**98. Cf** Калифорний [249]	**99. Es** Эйнштейний [254]	**100. Fm** Фермий [253]	**101. Md** Менделевий [256]	**102. No** Нобелий [255]	**103.** [257]

мой элементов по группам и рядам. Эта таблица в современном ее виде, дополненная открытыми уже после Менделеева элементами, приведена на стр. 78—79. Она состоит из десяти горизонтальных рядов и девяти вертикальных столбцов, или групп, в которых один под другим размещены сходные между собой элементы.

Обратим вначале внимание на расположение элементов в горизонтальных рядах. В первом ряду стоят только два элемента — водород в начале ряда и гелий в конце его. Эти два крайних элемента составляют первый период, в котором как бы отсутствуют все промежуточные члены. Второй и третий ряды состоят из рассмотренных уже нами элементов и образуют два периода по восьми элементов в каждом. Оба периода начинаются со щелочного металла и заканчиваются инертным газом. Все три периода называются малыми периодами.

Четвертый ряд также начинается со щелочного металла — калия. Судя по тому, как изменялись свойства в двух предыдущих рядах, можно было бы ожидать, что и здесь они будут изменяться в той же последовательности и седьмым элементом в ряду будет опять галоген, а восьмым — инертный газ. Однако этого не наблюдается. Вместо галогена на седьмом месте находится марганец, имеющий очень мало общего с галогенами. Это — металл, правда, переходного характера, образующий как основные, так и кислотные окислы, из которых высший Mn_2O_7 аналогичен окислу хлора Cl_2O_7. После марганца в том же ряду стоят еще три элемента — железо, кобальт и никель, очень сходные друг с другом, но не имеющие ничего общего с инертными газами. И только следующий, пятый ряд, начинающийся с меди, заканчивается, наконец, инертным газом криптоном. Шестой ряд снова начинается со щелочного металла рубидия и т. д. Таким образом, у элементов, следующих за аргоном, более или менее полное повторение свойств наблюдается только через восемнадцать элементов, а не через восемь, как было во втором и третьем рядах. Эти восемнадцать элементов образуют так называемый большой период, состоящий из двух рядов.

Один большой период составляют и следующие два ряда, шестой и седьмой. Этот период начинается щелочным металлом рубидием и заканчивается инертным газом ксеноном.

В восьмом ряду появляется новое осложнение. Здесь после лантана идут четырнадцать элементов, называемых металлами редких земель или лантанидами *, которые встречаются в очень небольших количествах и чрезвычайно сходны с лантаном и между собой. Ввиду этого сходства, обусловленного особенностью строения их атомов (см. § 48), лантаниды помещают теперь

* Иногда их называют также лантаноидами.

вне общей таблицы, отмечая лишь в клетке для лантана их положение в системе *.

Так как следующий за ксеноном инертный газ радон находится только в конце девятого ряда, то восьмой и девятый ряды тоже образуют один большой период, охватывающий тридцать два элемента.

В больших периодах не все свойства элементов изменяются так последовательно, как во втором и третьем периодах. Здесь наблюдается еще некоторая периодичность в изменении свойств внутри самих периодов. Так, например, валентность вначале равномерно растет при переходе от одного элемента к другому, но затем, достигнув максимума в середине периода, сразу падает до единицы, после чего опять возрастает до семи к концу периода. В связи с этим большие периоды разделены каждый на две части (два ряда), образующие как бы самостоятельные периоды.

Десятый ряд содержит семнадцать элементов, из которых первый и последние одиннадцать получены лишь сравнительно недавно искусственным путем. Последние одиннадцать элементов, а также предшествующие им уран, протактиний и торий очень сходны по строению их атомов с актинием, поэтому их под названием актиниды помещают вне общей таблицы, подобно лантанидам.

Итак, десять горизонтальных рядов таблицы образуют три малых, три больших и один незаконченный период. Первый период начинается с водорода, остальные с одного из щелочных металлов. Каждый период заканчивается инертным газом.

В вертикальных столбцах таблицы, или в группах, располагаются элементы, обладающие сходными свойствами. Поэтому каждая вертикальная группа представляет собой как бы естественное семейство элементов. Всего в таблице таких групп девять. Номера групп отмечены вверху римской цифрой. Внизу таблицы помещены типы высших солеобразующих окислов, характерных для каждой группы.

В первой группе находятся элементы, образующие окислы типа R_2O, во второй — типа RO, в третьей — типа R_2O_3 и т. д. Таким образом, наибольшая валентность элементов каждой группы в их кислородных соединениях, за немногими исключениями, соответствует номеру группы.

Валентность по водороду также может характеризовать группу. Элементы первой, второй и третьей групп почти исключительно металлы, которые или не образуют соединений с водородом, или образуют соединения, представляющие собой твердые вещества, разлагаемые водой. Металлоиды же, находящиеся в четвертой,

* В первоначальной таблице Менделеева между церием и танталом оставался большой незаполненный элементами промежуток, составляющий конец восьмого ряда, девятый ряд и начало десятого ряда, так что всех рядов было двенадцать. В настоящее время, в связи с отнесением лантанидов к одной группе, таблицу ограничивают десятью рядами.

пятой, шестой и седьмой группах, дают характерные газообразные водородные соединения, типы которых приведены внизу таблицы. Мы видим, что в то время как валентность металлоидов по кислороду непрерывно возрастает, валентность по водороду, равная в четвертой группе четырем, наоборот, убывает, причем сумма обеих валентностей (по кислороду и водороду) остается равной восьми. Последнее обстоятельство дает возможность определить одну валентность по другой. Так, например, помня, что азот трехвалентен по водороду (NH_3), мы находим, что наибольшая его валентность по кислороду равна пяти ($8-3 = 5$).

Сравнивая элементы, принадлежащие к одной и той же группе, нетрудно заметить, что, начиная с четвертого горизонтального ряда, каждый элемент обнаруживает наибольшее сходство не с элементом, расположенным непосредственно под или над ним, а с элементами, отделенными от него одной клеткой. Например, в седьмой группе бром не примыкает непосредственно к хлору и иоду, а отделен от каждого из них одним элементом; находящиеся в шестой группе сходные элементы — селен и теллур разделены молибденом, имеющим с ними мало общего; находящийся в первой группе калий обнаруживает большое сходство с рубидием, стоящим в шестом ряду, но мало похож на расположенную непосредственно под ним медь и т. д.

Это объясняется тем, что с четвертого ряда начинаются большие периоды, состоящие каждый из двух рядов — четного и нечетного, расположенных один над другим. Поэтому в каждую группу попадает один элемент из первой половины периода (четный ряд) и один из второй (нечетный ряд). Так как в пределах периода металлические свойства ослабевают в направлении слева направо, то понятно, что у элементов четных рядов они выражены в общем сильнее, чем у элементов нечетных рядов. Чтобы отметить такое различие между рядами, элементы четных рядов больших периодов сдвинуты в таблице несколько влево, а элементы нечетных рядов — вправо.

Таким образом, начиная с четвертого ряда каждую группу периодической системы, кроме восьмой и нулевой, можно разбить на две подгруппы: «четную», состоящую из элементов четных рядов больших периодов, и «нечетную», образованную элементами нечетных рядов. Что же касается элементов второго и третьего периодов, которые Менделеев назвал типическими, то в одних группах они ближе примыкают по своим свойствам к элементам четных рядов, в других — к элементам нечетных рядов. Поэтому типические элементы обычно объединяют со сходными с ними элементами четных или нечетных рядов в одну главную подгруппу, являющуюся более характерной для данной группы; в таком случае другая подгруппа называется побочной. В связи с этим типические элементы первой и второй групп сдвинуты в таблице влево, а остальных групп — вправо.

Различие между главной и побочной подгруппами наиболее ярко проявляется в крайних группах таблицы (не считая восьмой и нулевой). Так, в первой группе главную подгруппу образуют элементы четных рядов больших периодов — калий, рубидий, цезий и франций, к которым примыкают и элементы второго и третьего рядов — литий и натрий. Все они обладают резко выраженными металлическими свойствами, энергично разлагают воду, образуя сильные щелочи. Побочную подгруппу составляют медь, серебро и золото, обнаруживающие мало сходства с элементами главной подгруппы. Наоборот, в седьмой группе главную подгруппу составляют металлоиды — фтор, хлор, бром и иод, в побочной же находятся элементы четных рядов — марганец, технеций и рений, у которых преобладают металлические свойства.

В главных подгруппах можно хорошо проследить, как с увеличением атомного веса усиливаются металлические свойства элементов.

Восьмая группа элементов занимает особое положение в периодической системе. Она содержит всего девять элементов, причем в одном горизонтальном ряду помещаются сразу три довольно сходных между собой элемента. Эти «триады» составляют переходы от конца одного горизонтального ряда к началу другого в каждом большом периоде. Элементы восьмой группы должны были бы иметь наибольшую валентность по кислороду, равную восьми. Однако до сих пор лишь для немногих из них получены высшие окислы типа RO_4.

Первоначально таблица Менделеева содержала всего восемь групп, так как инертные газы аргон, гелий и др. в то время были еще неизвестны. Впоследствии, когда были открыты инертные газы, пришлось отвести для них новую группу. Менделеев поместил их впереди первой группы и дал новой группе название н у л е в о й, которое, кроме порядкового значения, указывает еще на особый химический характер группы: члены ее не вступают в соединения с другими элементами, т. е. обладают как бы нулевой валентностью. Однако в настоящее время по причине, о которой мы скажем позже, нулевую группу обычно помещают в таблице в последней графе справа.

Следует отметить, что еще в 1883 г. за 11 лет до открытия первого из инертных газов — аргона русский революционер-ученый Н. А. Морозов, заключенный царским правительством за участие в революционном движении в Шлиссельбургскую крепость, предсказал существование инертных газов, вычислил теоретически их атомные веса и точно определил место инертных газов в периодической системе. Но об этом замечательном предвидении Морозова стало известно только после его освобождения из крепости в 1905 г. и появления в печати его трудов, написанных в одиночном заключении.

При построении периодической системы Менделеев руководствовался принципом расположения элементов по возрастающим атомным весам. Однако, как видно из таблицы, в трех случаях этот прин-

цип оказался нарушенным. Так, аргон (ат. вес 39,948) стоит впереди калия (ат. вес 39,102), хотя его атомный вес больше, чем калия; кобальт (ат. вес 58,9332) находится впереди никеля (ат. вес 58,71) и теллур (ат. вес 127,60) — впереди иода (ат. вес 126,9044). Здесь Менделеев отступил от принятого им порядка, исходя из свойств этих элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения. Таким образом, он не придавал решающего значения атомному весу и при установлении места элемента в таблице руководствовался всей совокупностью его индивидуальных свойств. Позднейшие исследования показали, что произведенное Менделеевым размещение элементов в периодической системе является совершенно правильным и соответствует строению атомов, о чем подробнее будет сказано в гл. VII.

Итак, в периодической системе свойства элементов, их атомные веса, валентность, химический характер и т. д. изменяются в известной последовательности как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Место элемента в таблице определяется, следовательно, его свойствами и, наоборот, каждое место занимает элемент, обладающий совершенно определенной совокупностью свойств. Поэтому, зная положение элемента в таблице, можно довольно точно указать его свойства.

Положим, например, что нам нужно определить свойства элемента, занимающего место в третьем горизонтальном ряду между магнием и кремнием. Уже из того, что этот элемент находится в третьей группе, следует, что он образует окисел типа R_2O_3, т. е. что этот элемент трехвалентен. Далее, так как слева от него во второй группе стоит типичный металл магний, а справа в четвертой группе — слабый металлоид кремний, то вероятнее всего описываемый элемент будет тоже металлом, но менее типичным, чем магний. Это заключение подтверждается еще тем, что одним местом выше в той же группе стоит бор, обладающий очень слабо выраженными металлическими свойствами, а ниже — скандий, имеющий уже вполне ясные металлические свойства. Итак, исследуемый нами элемент — металл. Следовательно, с водородом он или совсем не соединяется, или образует твердое соединение; окисел его, как окисел элемента, переходного от металла магния к металлоиду кремнию, должен иметь слабо выраженные основные свойства или быть амфотерным, т. е. образующим соли и с кислотами и со щелочами. Таковы действительно свойства элемента алюминия, занимающего выбранное нами место.

Атомный вес алюминия также легко может быть вычислен на основании его положения в таблице как среднее арифметическое из атомных весов его соседей.

Следует заметить, что не только химические свойства элементов, но и очень многие физические свойства простых веществ изменяются периодически, если рассматривать их как функции атомного веса.

Периодичность в изменении физических свойств простых веществ особенно ярко выявляется при сопоставлении их атомных объемов *. Изображенная на рис. 7 кривая иллюстрирует ход изменения этих величин с возрастанием атомного веса. Высшие точки кривой заняты

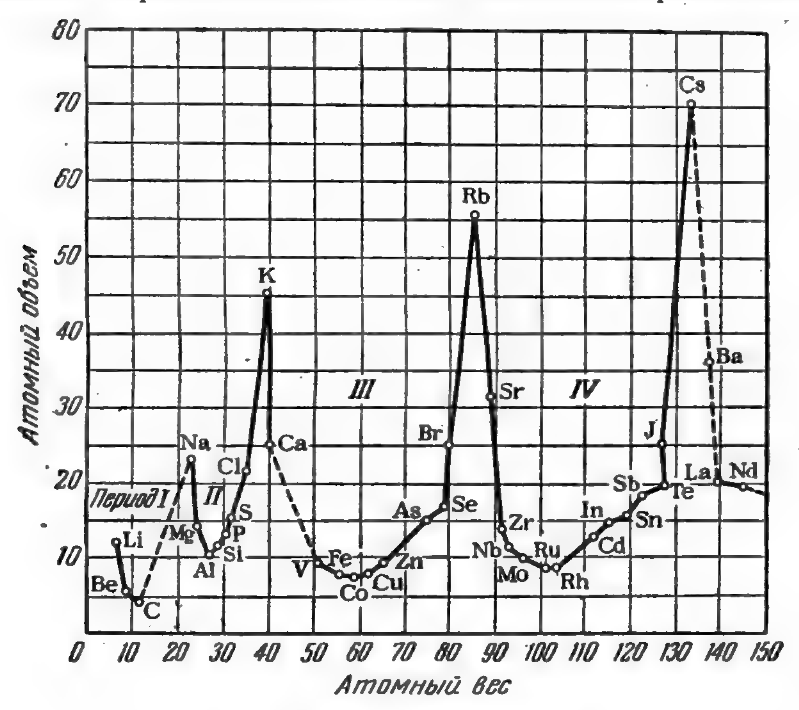


Рис. 7. Кривая атомных объемов.

щелочными металлами, которые обладают наибольшими атомными объемами.

Так же периодически изменяются плотности, температуры плавления и кипения и другие физические константы простых веществ.

Создатель одного из величайших обобщений химии — периодической системы элементов — Дмитрий Иванович Менделеев родился 7 января 1834 г. в г. Тобольске в семье директора местной гимназии. Среднее образование он получил в Тобольской гимназии, затем поступил в Петербургский педагогический институт, который окончил в 1857 г. с золотой медалью.

В 1859 г., защитив магистерскую диссертацию на тему «Об удельных объемах», Менделеев уехал за границу в двухлетнюю научную командировку. После возвращения в Россию он был избран профессором, сначала Петербургского технологического института, а два года спустя — Петербургского университета, в котором в течение 23 лет вел научную и педагогическую работу.

* Атомный объем — объем, занимаемый одним грамм-атомом элемента.

В 1893 г. Менделеев был назначен хранителем Палаты мер и весов. Занимая эту должность, он одновременно вел большую научную и литературную работу.

Величайшим результатом творческой деятельности Менделеева было открытие периодического закона и создание периодической системы элементов. Из других работ Менделеева наиболее важными являются «Исследования водных растворов по удельному весу», докторская диссертация «О соединении спирта с водой» и «Понимание растворов как ассоциаций». Разработанная Менделеевым так называемая «химическая», или гидратная, теория растворов составляет фундамент современного учения о растворах.



Дмитрий Иванович Менделеев
(1834—1907)

Выдающимся трудом Менделеева является его книга «Основы химии», в которой впервые вся неорганическая химия была изложена с точки зрения периодического закона. «Эти «Основы» любимое дитя мое,— писал он в 1905 г.—В них мой образ, мой опыт педагога и мои задушевные мысли».

Органически сочетая теорию с практикой, Менделеев в течение всей своей жизни уделял много внимания развитию отечественной промышленности. Глубоко интересуясь вопросами технологии нефти, он изучает нефтяное дело в Баку, горячо пропагандирует необходимость всемерного увеличения добычи нефти и ее химической переработки, предлагает построить нефтепровод из Баку к Черному морю. Заинтересовавшись железнорудной промышленностью Урала и ознакомившись с нею на месте, он поднимает вопрос об использовании углей Кузнецкого бассейна, вносит ряд предложений для развития металлургии на востоке и выдвигает задачу «прямого получения железа и стали из руды, обходя чугун».

30. Значение периодической системы. Периодическая система элементов оказала большое влияние на последующее развитие химии. Она не только была первой естественной классификацией химических элементов, показавшей, что они образуют стройную систему и находятся в тесной связи друг с другом, но и явилась могучим орудием для дальнейших исследований.

В то время, когда Менделеев на основе открытого им периодического закона составлял свою таблицу, многие элементы были еще неизвестны. Так, например, был неизвестен элемент скандий, находящийся в четвертом ряду. По атомному весу вслед за кальцием шел титан, но титан нельзя было поставить сразу после кальция, так как он попал бы в третью группу, тогда как титан четырехвалентен, образует высший окисел TiO_2, да и по всем другим свойствам должен быть отнесен к четвертой группе. Поэтому Менделеев пропустил одну клетку, т. е. оставил свободное место между кальцием и титаном. На том же основании в пятом ряду между цинком и мышьяком были оставлены две свободные клетки, занятые теперь

элементами таллием и германием. Свободные места остались и в других рядах. Менделеев был не только убежден, что должны существовать неизвестные еще элементы, которые заполнят эти места, но и заранее предсказал свойства таких элементов, основываясь на их положении среди других элементов периодической системы. Одному из них, которому в будущем предстояло занять место между кальцием и титаном, он дал название экабор (так как свойства его должны были напоминать бор); два других, для которых в таблице остались свободные места в пятом ряду между цинком и мышьяком, были названы экаалюминием и экасилицием.

Предсказывая свойства этих неизвестных элементов, Менделеев писал: «Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя со временем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы».

В течение следующих 15 лет предсказания Менделеева блестяще подтвердились: все три ожидаемых элемента действительно были открыты. Вначале французский химик Лекок де Буабодран открыл новый элемент галлий, обладающий всеми свойствами экаалюминия; вслед за тем в Швеции Нильсоном был открыт скандий, имевший свойства экабора, и, наконец, спустя еще несколько лет в Германии Винклер открыл элемент, названный им германием, который оказался тождественным с экасилицием.

Чтобы судить об удивительной точности предсказаний Менделеева, сопоставим свойства предсказанного им в 1871 г. экасилиция со свойствами открытого в 1886 г. германия:

Свойства экасилиция	Свойства германия
Экасилиций Es — плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться	Германий Ge — серый металл, плавящийся около 960° С, а при более высокой температуре улетучивающийся
Атомный вес Es близок к 72	Атомный вес Ge равен 72,59
Удельный вес Es около 5,5	Плотность Ge при 20° С равна 5,35 $г/см^3$
EsO_2 должен легко восстанавливаться	GeO_2 легко восстанавливается углем или водородом до металла
Удельный вес EsO_2 будет близок к 4,7	Плотность GeO_2 при 18° С равна 4,703 $г/см^3$
$EsCl_4$ — жидкость, кипящая около 90° С; удельный вес ее близок к 1,9	$GeCl_4$ — жидкость, кипящая при 83° С; плотность ее при 18° С равна 1,88 $г/см^3$

Открытие галлия, скандия и германия было величайшим триумфом периодического закона. Весь мир заговорил о сбывшихся теоретических предсказаниях русского химика и о его периодическом законе, получившем после этого всеобщее признание.

Сам Менделеев с глубоким удовлетворением встретил эти открытия. «Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического

закона к определению свойств еще не открытых элементов, — говорил он, — я не думал, что доживу до оправдания этого следствия периодического закона, но действительность ответила иначе. Описаны были мною три элемента: экабор, экаалюминий и экасилиций, и не прошло 20 лет, как я имел уже величайшую радость видеть все три открытыми...» *.

Большое значение имела периодическая система также в решении вопроса о валентности и величинах атомных весов некоторых элементов. Так, например, элемент бериллий долгое время считался аналогом алюминия и его окислу приписывали формулу Be_2O_3. Путем анализа было найдено, что в окиси бериллия на 16 весовых частей кислорода приходится 9 весовых частей бериллия. Но так как летучие соединения бериллия не были известны, то определить точно атомный вес этого элемента не представлялось возможным. Исходя из процентного состава и предполагаемой формулы окиси бериллия, его атомный вес считали равным 13,5. Периодическая система показала, что для бериллия в таблице есть только одно место, а именно над магнием, так что окись его должна иметь формулу BeO, откуда атомный вес бериллия получается равным девяти. Этот вывод вскоре был подтвержден определениями плотности паров хлористого бериллия, что дало возможность вычислить атомный вес бериллия.

Точно так же периодическая система дала толчок к исправлению атомных весов некоторых редких элементов. Например, цезию приписывали раньше атомный вес 123,4. Менделеев же, располагая элементы в таблицу, нашел, что по своим свойствам цезий должен стоять в левом столбце первой группы под рубидием и потому будет иметь атомный вес около 130. Новейшие определения показывают, что атомный вес цезия равен 132,905.

Первоначально периодический закон был встречен большинством ученых холодно и недоверчиво. Когда Менделеев, опираясь на свое открытие, поставил под сомнение ряд опытных данных относительно атомных весов и решился предсказать существование и свойства еще не открытых элементов, многие химики отнеслись к его смелым высказываниям с нескрываемым пренебрежением. Так, например, Л. Мейер писал в 1870 г. о периодическом законе: «Было бы поспешно предпринимать на таких шатких основаниях изменение доныне принятых атомных весов».

Однако после того как предсказания Менделеева подтвердились и периодический закон получил всеобщее признание, в ряде стран были предприняты попытки оспорить первенство Менделеева и приписать открытие периодического закона другим ученым.

Протестуя против таких попыток, Менделеев писал:

«Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я с своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать — верен он или нет... Без такого способа испытания не может утвер-

* Д. И. Менделеев, Основы химии, т. II, Госхимиздат, 1947, стр. 389.

диться ни один закон природы. Ни Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлэндс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, не рисковали предугадывать *свойства неоткрытых* элементов, изменять «принятые веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго постановленным законом природы, могущим охватывать еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала (1869)» *.

Открытие периодического закона и создание системы химических элементов имело огромное значение не только для химии и других естественных наук, но и для философии, для всего нашего миропонимания. Вскрывая зависимость между свойствами химических элементов и количеством вещества в их атомах, периодический закон явился блестящим подтверждением всеобщего закона развития природы, закона перехода количества в качество.

Периодический закон был величайшим обобщением всех современных Менделееву знаний о химических элементах. Менделеев показал, что химические элементы составляют стройную систему, в основе которой лежит фундаментальный закон природы.

Придавая огромное значение периодическому закону, Менделеев в то же время неоднократно указывал, что для познания его сущности требуется еще упорная работа и новые исследования. «Периодический закон, — писал он, — рисуется ныне в виде новой, отчасти только раскрытой тайны природы». Последующее развитие науки позволило, опираясь на периодический закон, гораздо глубже познать строение материи, чем это было возможно во время Менделеева. Разработанная в начале двадцатого века теория строения атома придала периодической системе новое освещение и еще большее значение.

---

* Д. И. М е н д е л е е в, Основы химии, т. II, Госхимиздат, 1947, стр. 389.

ГЛАВА IV

СТРОЕНИЕ АТОМА

Существование закономерной связи между всеми химическими элементами, ярко выраженное в периодической системе, наталкивает на мысль о том, что в основе всех атомов лежит нечто общее, что все они находятся в близком родстве друг с другом. Однако до конца девятнадцатого века в химии господствовало метафизическое убеждение, что атом есть наименьшая частица простого вещества, последний предел делимости материи. При всех химических превращениях разрушаются и вновь создаются только молекулы, атомы же остаются неизменными и не могут дробиться на более мелкие части.

Только отдельные ученые понимали односторонность и ограниченность такого рода представлений. Так, например, А. М. Бутлеров в 1886 г. писал: «...так называемые ныне «атомы» некоторых элементов в сущности, быть может, способны подвергаться химическому делению, т. е. они не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам ныне средствами и...могут быть разделены в процессах, которые будут открыты впоследствии». Аналогичные мысли почти одновременно с Бутлеровым высказывались Н. А. Морозовым. «Можно ли предположить, — писал он, — что атомы не распадаются никогда на более первоначальные частицы при каких-либо иных космических условиях, вроде тех небесных пожаров, которые обнаруживаются время от времени при спектральном исследовании внезапно вспыхнувших звезд. Конечно, нет. Есть много данных, что атомы химических элементов совершают свою эволюцию в бесконечной истории мироздания».

Но все эти предположения в то время еще не могли быть подтверждены какими-либо экспериментальными данными. Лишь в конце девятнадцатого века были сделаны открытия, показавшие сложность строения атомов и возможность превращения при известных условиях одних атомов в другие. На основе этих открытий начало быстро развиваться учение о строении атома.

31. Открытие электронов. Первые указания на сложную структуру атомов были получены при изучении катодных лучей, возникающих при электрическом разряде в сильно разреженных газах. Для наблюдения этих лучей из стеклянной трубки, в которую впаяны два металлических электрода, выкачивают по возможности весь воздух и затем пропускают сквозь нее ток высокого напряже-

ния. При таких условиях от катода трубки перпендикулярно к его поверхности распространяются «невидимые» к а т о д н ы е   л у ч и, вызывающие яркое зеленоватое свечение стекла трубки в том месте, куда они падают.

Катодные лучи обладают способностью приводить в движение помещенные на их пути легкоподвижные тела и отклоняются от своего первоначального направления в магнитном (рис. 8) и электрическом поле (в последнем в сторону положительно заряженной пластинки). Действие катодных лучей обнаруживается только внутри трубки, так как стекло для них непроницаемо и они не выходят из трубки наружу.

Изучение свойств катодных лучей привело к заключению, что они представляют собой поток мельчайших частиц, несущих отри-

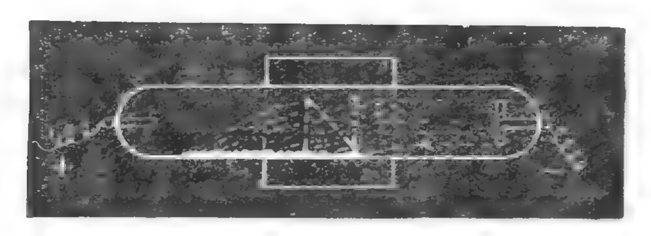


Рис. 8. Отклонение катодных лучей в магнитном поле.

цательный электрический заряд и летящих со скоростью, достигающей половины скорости света. Особыми приемами удалось определить массу катодных частиц и величину их заряда. Оказалось, что масса каждой частицы равняется 0,00055 углеродной единицы, что составляет всего $^1/_{1840}$ часть массы атома водорода, самого легкого из всех атомов. Заряд катодной частицы равняется $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ кулона, или $4{,}803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. (электростатических единиц). Особенно замечательно, что масса частиц и величина их заряда не зависят ни от природы газа, остающегося еще в катодной трубке, ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от прочих условий опыта. Кроме того, катодные частицы известны только в заряженном состоянии и не могут бить лишены своих зарядов, не могут быть превращены в электронейтральные частицы: электрический заряд составляет, так сказать, самую сущность их природы. Эти частицы получили название э л е к т р о н о в.

По современным воззрениям, *заряд электрона есть наименьший электрический заряд, наименьшее количество электричества, какое только может существовать.* Электричество состоит из отдельных частиц — «атомов» электричества, и всякое заряженное тело содержит непременно целое число таких частиц.

В катодных трубках электроны отделяются от катода под влиянием электрического разряда. Однако они могут возникать и вне

всякой связи с электрическим разрядом. Так, например, все металлы испускают электроны при накаливании; в пламени свечи или горелки также присутствуют электроны; многие вещества выбрасывают электроны при освещении ультрафиолетовыми или рентгеновыми лучами и т. д.

Выделение электронов самыми разнообразными веществами указывает на то, что эти частицы входят в состав всех атомов; следовательно, *атомы являются сложными образованиями, построенными из более мелких структурных единиц.*

32. Открытие рентгеновских лучей. В 1895 г. Рентген, исследуя свечение стекла под влиянием катодных лучей, открыл новый вид излучения — Х-лучи, получившие впоследствии название лучей Рентгена или р е н т г е н о в с к и х л у ч е й. Эти лучи были обнаружены по их действию на фотографическую пластинку и по способности вызывать свечение (флуоресценцию) многих веществ. Самым замечательным свойством рентгеновских лучей является их большая проницающая способность. Они проходят почти беспрепятственно через стекло, картон, дерево, ткани и различные другие вещества, не проницаемые для обыкновенных световых лучей. Только металлы, особенно тяжелые, сильно задерживают их.

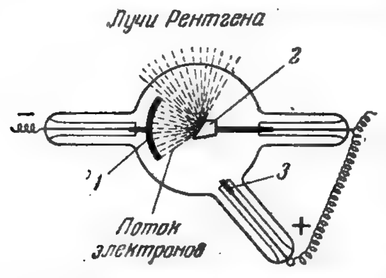


Рис. 9. Рентгеновская трубка: *1* — катод; *2* — антикатод; *3* — анод.

Источником рентгеновских лучей может служить всякое твердое тело, подвергающееся воздействию катодных лучей, но особенно интенсивно испускают рентгеновские лучи некоторые тяжелые металлы (вольфрам, платина и др.). Поэтому для получения и изучения лучей Рентгена изготавливают специальные «рентгеновские» трубки (рис. 9), в которых пучок катодных лучей падает на металлическую пластинку, так называемый а н т и к а т о д.

Пластинка, подвергаясь ударам быстро летящих катодных частиц (электронов), начинает испускать рентгеновские лучи. В отличие от катодных лучей рентгеновские лучи не отклоняются ни в магнитном, ни в электрическом поле, следовательно, они не несут никаких электрических зарядов.

Помимо указанных выше свойств, рентгеновские лучи обладают способностью ионизировать газы. Когда рентгеновские лучи проходят сквозь газ, то последний становится проводником электричества. Исследования показывают, что проводимость газа обусловлена образованием положительно и отрицательно заряженных частиц газа, так называемых и о н о в; поэтому и говорят, что газ и о н и з и р у е т с я.

Образование ионов является новым подтверждением присутствия электронов в атомах. Под влиянием рентгеновских лучей электроны вырываются из нейтральных атомов и молекул газа, которые вследствие этого заряжаются положительно. В то же время другие молекулы связываются с оторвавшимися электронами и превращаются в отрицательно заряженные ионы.

Способность рентгеновских лучей ионизировать газы была использована для непосредственного измерения заряда электрона. Измерения проводились на установке, схематически изображенной на рис. 10. Установка представляет собой небольшую камеру, имеющую несколько окошечек. Внутри камеры укреплены на изоляторах две пластинки конденсатора.

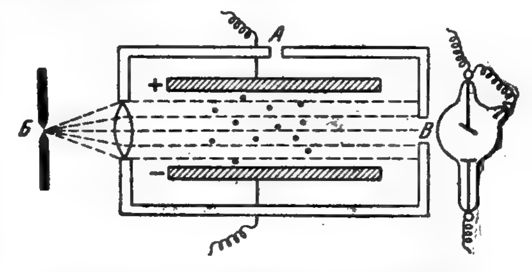


Рис. 10. Схема установки для определения заряда электрона.

Метод измерения заключался в следующем. В камеру через отверстие *А* вбрызгивались мельчайшие капельки масла, которые медленно падали под действием силы тяжести. Освещая пространство внутри камеры электрической дугой *Б*, можно было наблюдать за падением капель при помощи микроскопа, расположенного против окошечка в передней стенке камеры, и по скорости падения вычислить их вес. Если на короткое время подвергнуть воздух между пластинками конденсатора действию рентгеновских лучей (через окошечко *В*), то воздух ионизируется и отдельные капельки масла, соединяясь с образовавшимися ионами, приобретают электрический заряд. Пока пластинки конденсатора не заряжены, такие капельки продолжают падать с обычной скоростью под влиянием силы тяжести. Стоит только сообщить конденсатору заряд, как в движении капелек происходит изменение: если, например, данная капелька заряжена отрицательно, а верхняя пластинка конденсатора — положительно, то капелька начинает притягиваться к верхней пластинке; падение ее замедляется или даже заменяется поднятием вверх. Регулируя заряд конденсатора, можно добиться того, что та или иная капелька совсем остановится и будет висеть в воздухе. Очевидно, что при таких условиях вес капельки как раз уравновешивается притяжением пластинки. Отсюда, зная напряжение электрического поля и вес капельки, можно рассчитать и ее заряд.

Многочисленные наблюдения над отдельными капельками показали, что заряды их бывают различны, но они всегда являются равными или кратными некоторого наименьшего заряда, составляющего по современным данным $4{,}803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. Так как капелька не может поглотить меньше одного электрона, то этот наименьший заряд и есть заряд электрона.

Природа рентгеновских лучей долгое время вызывала споры. В конце концов, физики пришли к заключению, что рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные колебания такого же рода, как лучи видимого света, но обладающие значительно меньшей длиной волны. Изучение спектров рентгеновских лучей сыграло очень важную роль в развитии учения о строении атомов.

33. Открытие радиоактивности. Радий и его свойства. Год спустя после открытия Рентгеном нового вида лучей французский физик

Беккерель заметил, что соли урана, самого тяжелого из известных в то время химических элементов (ат. вес 238,03), обладают свойством испускать какие-то особые лучи, которые, подобно рентгеновским лучам, могут проникать сквозь различные вещества и вызывать почернение фотографической пластинки, защищенной от действия обыкновенного света.

Несколько позже Мария Кюри-Склодовская обнаружила, что таким же свойством обладают соединения тория — элемента, близкого к урану по величине атомного веса. По предложению Кюри это свойство было названо **радиоактивностью** (что буквально значит лучеиспускательная деятельность), а вещества, испускающие лучи, подобные лучам урановых и ториевых солей, — **радиоактивными**.



Мария Кюри-Склодовская
(1867—1934)

Мария Кюри-Склодовская родилась в Варшаве 7 ноября 1867 г. В юности она принимала горячее участие в революционном движении, работая в кружке, организованном учениками ее отца, преподавателя математики и физики в высшей школе. После провала этого кружка она вынуждена была покинуть Варшаву и поселилась в Париже, где поступила в университет.

Окончив университет, Склодовская вместе со своим мужем Пьером Кюри занялась изучением радиоактивных явлений. За блестящие открытия в этой области ей была присвоена ученая степень доктора физических наук. После смерти мужа (в 1906 г.) Кюри-Склодовская продолжала научную деятельность по изучению радиоактивных элементов. В 1910 г. ею впервые был получен металлический радий. Кюри-Склодовская была единственным ученым, дважды получившим Нобелевскую премию.

Открытие радиоактивности солей урана побудило супругов Кюри предпринять обширное исследование всех урановых соединений. Это исследование показало, что радиоактивность является свойством, присущим атомам урана, так как степень ее зависит исключительно от количества урана в его соединениях и совершенно не зависит от того, с какими другими элементами соединен уран.

Когда Мария и Пьер Кюри перешли к исследованию природных соединений урана, то оказалось, что, несмотря на меньшее содержание урана, они обладают большей радиоактивностью, чем чистые урановые соли или сам уран. Естественно было предположить, что урановые руды содержат примесь другого радиоактивного вещества, а так как обычным анализом его не удавалось обнаружить, то сле-

довало допустить, что это вещество находится в руде в ничтожном количестве.

Действительно, выделяя последовательно из так называемой урановой смоляной руды содержащиеся в ней вещества, Кюри установили присутствие в ней двух новых сильно радиоактивных элементов. Один из этих элементов по предложению Марии Кюри назвали полонием, другой — радием.

Оба элемента содержались в руде в ничтожно малом количестве. Поэтому для выделения их в чистом виде нужно было предпринять обработку огромных количеств руды. Исходным материалом послужила не сама смоляная руда, а отходы, остававшиеся после выделения из руды урана. В результате огромного кропотливого труда, занявшего более полугода, подвергнув переработке несколько тонн отходов, Кюри получили только несколько сотых грамма радия в виде чистой хлористой соли. Однако и этого количества было достаточно, чтобы произвести целый переворот в науке.

Полоний, ввиду практически неуловимых его количеств в руде, в чистом виде выделить не удалось*.

В настоящее время свойства радия изучены довольно хорошо. Это — металл серебристого цвета, довольно мягкий, разлагающий воду при обыкновенной температуре. По химическим свойствам он очень похож на барий, вместе с которым и встречается в смоляной руде. Отделение радия от бария представляет большие трудности вследствие сходства химических и физических свойств их солей. Так же, как и барий, радий находится во второй группе периодической системы. Обычно радий получают в виде хлористой или бромистой соли ($RaCl_2$ или $RaBr_2$).

Радий довольно распространен в природе; он встречается во многих минералах и минеральных источниках, но в самых ничтожных количествах. Добывается радий из урановых руд. Самая богатая радием урановая руда содержит только 0,3 *г* радия в 1 *т* руды.

Наиболее замечательное свойство радия — его огромная радиоактивность, превышающая в несколько миллионов раз радиоактивность урана. Соли радия светятся в темноте.

Особенно поразительной является способность радия непрерывно выделять большое количество энергии. Калориметрические измерения показали, что 1 *г* радия выделяет в час около 137 *кал* тепла, причем наблюдения в течение многих лет не обнаруживают сколько-нибудь заметного уменьшения количества выделяемой энергии.

Эти «чудесные» свойства радия, казалось, подвергали сомнению самый закон сохранения энергии. Радий являлся как бы вечным источником энергии, получаемой без всякой затраты другого вида

* Впоследствии в урановой руде был открыт третий радиоактивный элемент — актиний.

энергии. Поэтому не удивительно, что многие ученые занялись исследованием радия и радиоактивных излучений. Результаты проведенных исследований оказались столь значительными, что заставили в корне изменить прежние представления о химических элементах и неизменяемости атомов.

34. Радиоактивный распад. Если препарат радия, например несколько сотых грамма бромистого радия $RaBr_2$, поместить в маленькую свинцовую коробочку с отверстием вверху, то из коробочки будет выходить только узкий пучок лучей, направленных вверх; все боковые лучи будут задержаны свинцом. Держа над отверстием фотографическую пластинку, мы получим на ней темное пятно в том месте, куда попадают лучи.

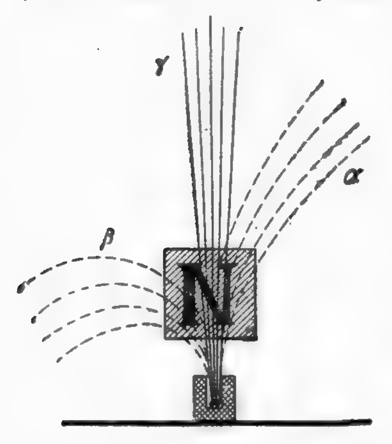


Рис. 11. Расщепление радиоактивного излучения в магнитном поле.

Приблизим теперь к отверстию коробочки северный полюс сильного магнита. Картина резко меняется. Вместо одного темного пятна на пластинке получаются три пятна: одно в том же месте, где и раньше, другое слева от него и третье — справа.

Этот опыт показывает, что наблюдаемое излучение неоднородно, так как вертикальный пучок лучей под влиянием магнитного поля распадается на три вида лучей (рис. 11): лучи, не изменяющие своего направления в магнитном поле, получили название γ-лучей; лучи, отклоняющиеся влево, называются β-лучами; лучи, отклоняющиеся вправо, — α-лучами *.

γ-Лучи по своим свойствам совершенно подобны рентгеновским лучам. Так же, как и рентгеновские лучи, они похожи на обыкновенные световые лучи, но обладают значительно меньшей длиной волны и огромной проницающей способностью; их действие можно еще обнаружить после прохождения сквозь слой стали толщиной до 30 *см*.

β-Лучи аналогичны катодным лучам. Они представляют собой поток быстро несущихся частичек, заряженных отрицательным электричеством, масса которых составляет всего $^1/_{1840}$ массы водородного атома. Такие частицы, как мы уже знаем, получили название электронов.

* Сам по себе радий испускает только α- и γ-лучи. Испускание β-лучей препаратами радия объясняется тем, что эти препараты обычно содержат примеси иных радиоактивных веществ, которые и испускают β-лучи.

Единственное различие между β-лучами и катодными лучами заключается в скорости движения образующих их частиц. В то время как наиболее быстрые катодные частицы летят со скоростью 150 тыс. *км/сек*, скорость движения некоторых β-частиц почти достигает скорости света (300 тыс. *км/сек*). β-Лучи способны проходить сквозь алюминиевые листочки толщиной до 3 *мм*.

α-Лучи. Наиболее интересными являются α-лучи. Как и β-лучи, они представляют собой поток частиц, но заряженных не отрицательным, а положительным электричеством. Скорость их значительно меньше скорости β-частиц, однако все же достигает огромной величины — 20 тыс. *км/сек*; α-частицы легче других поглощаются веществом: достаточно алюминиевого листочка толщиной 0,1 *мм*, чтобы полностью их задержать.

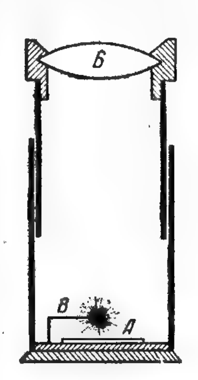


Рис. 12. Спинтарископ.

Измеряя отклонение α-частиц в магнитном и электрическом полях, можно вычислить отношение заряда каждой α-частицы к ее массе, которое оказывается равным 1 : 2, если за единицу заряда принять заряд электрона, а за единицу массы — $^1/_{12}$ массы атома углерода. Непосредственное измерение заряда α-частиц показало, кроме того, что величина его равна удвоенному заряду электрона; отсюда следует, что масса α-частицы равна четырем. Но такую массу имеют атомы элемента гелия. Таким образом, оказалось, что α-частицы не что иное, как атомы, или, точнее, ионы гелия, несущие двойной положительный заряд.

Тождественность α-частиц с ионами гелия была доказана непосредственным опытом. Препарат радия, запаянный в стеклянную трубочку, настолько тонкую, что α-частицы могли проникать сквозь ее стенки, помещался внутри другой толстостенной стеклянной трубки. Через некоторое время в наружной трубке при помощи спектроскопа можно было обнаружить гелий.

Если на пути α-лучей поместить экран, покрытый сернистым цинком, то в темноте можно наблюдать свечение экрана. Для наблюдений удобно пользоваться прибором, называемым спинтарископом (рис. 12). Он состоит из латунного цилиндра, в верхней части которого находится лупа *Б*, а на дне экран *А*, покрытый сернистым цинком. Перед экраном помещается игла *В* с нанесенным на ее острие радиоактивным веществом. При рассматривании экрана в лупу хорошо видно, что свечение состоит из большого числа отдельных вспышек. Каждая вспышка есть результат удара об экран одной α-частицы; поэтому, подсчитывая число вспышек, можно определить и число α-частиц, падающих на экран за известный промежуток времени.

Эти вспышки света были первым видимым действием отдельных атомов и являются наиболее бесспорным доказательством реального их существования *. Подсчетом вспышек было установлено, что 1 *г* радия выбрасывает в секунду $3{,}5 \cdot 10^{10}$ α-частиц.

Испускаемые радием лучи, кроме уже упомянутого действия на фотографическую пластинку, обладают способностью вызывать многие химические реакции. Вода, в которой растворена соль радия или другого радиоактивного вещества, постепенно разлагается на водород и кислород; аммиак под действием радиоактивных излучений распадается на водород и азот, хлористый водород — на водород и хлор, а кислород превращается в озон. Заметим, что все эти реакции эндотермические, требующие притока энергии извне.

Многие вещества под действием радиоактивных излучений начинают светиться; некоторые непроводники (например, парафин) приобретают заметную способность проводить ток. Наконец, радиоактивные излучения обладают большой физиологической активностью: разрушают ткани организма, убивают бактерии и т. д.

Радий не только испускает α- и γ-лучи, но и превращается при этом в новое газообразное, тоже радиоактивное вещество, которое было названо вначале эманацией радия. Хотя этот газ образуется в чрезвычайно малом количестве, все же удалось его собрать и изучить его свойства. В химическом отношении эманация оказалась инертным газом, не способным вступать в реакцию ни с какими веществами. Она является химическим элементом. Впоследствии этот элемент получил название радон (Rn).

Атомный вес радона был найден равным 222. Так как атомный вес радия 226, а атомный вес гелия 4, то несомненно, что излучение радия, сопровождается распадом его атомов на атомы радона и гелия.

Другими словами, радий непрерывно превращается в два новых элемента — радон и гелий:

$$\underset{226}{\mathrm{Ra}} \rightarrow \underset{222}{\mathrm{Rn}} + \underset{4}{\mathrm{He}}$$

Изучение радона показало, что он очень недолговечен. Испуская α-лучи, он распадается на гелий и твердое радиоактивное вещество, так называемый радий A. В свою очередь радий A последовательно превращается в целый ряд радиоактивных элементов. Одним из них является и полоний, который был открыт одновременно с радием.

Открытие радиоактивных явлений не оставляло никаких сомнений в том, что атомы химических элементов представляют собой

* То, что ничтожно малый атом может вызвать при ударе об экран заметный свет, объясняется огромной кинетической энергией α-частицы, вполне достаточной для получения видимого светового эффекта.

сложные системы, которые могут разрушаться, образуя новые атомы. Превращение радия в радон и гелий, а также дальнейшие превращения радона являются бесспорно доказанными. Следовательно, химические элементы, по крайней мере некоторые из них, могут превращаться один в другой *.

Эти превращения, однако, существенно отличаются от обычных химических реакций. В то время как на скорость химических реакций влияют температура, давление и другие условия, на радиоактивные превращения никакие внешние воздействия, которыми располагает современная наука, не оказывают сколько-нибудь заметного влияния. При самых низких и самых высоких температурах, в пустоте и под огромным давлением, в темноте и на свету эти превращения протекают совершенно одинаково. Они происходят, так сказать, «сами собой. Мы не можем ни ускорить их, ни замедлить.



Эрнест Резерфорд
(1871—1937)

Эрнест Резерфорд (Ernest Rutherford), один из крупнейших ученых в области радиоактивности и строения атома, родился 30 августа 1871 г. в Нельсоне (Новая Зеландия); был профессором физики в Монреальском университете (Канада), затем с 1907 г. в Манчестере, а с 1919 г. в Кембридже и Лондоне.

С 1900 г. Резерфорд занимался изучением радиоактивных явлений. Он открыл три вида лучей, испускаемых радиоактивными веществами; предложил (вместе с Содди) теорию радиоактивного распада; точно доказал образование гелия при многих радиоактивных процессах. В 1911 г. открыл ядро атома и разработал планетарную модель атома, чем положил начало развитию современного учения о строении атома. В 1919 г. впервые осуществил искусственное превращение некоторых стабильных элементов, подвергая их бомбардировке α-частицами.

35. Ядерная модель атома. Изучение строения атома практически началось в 1897—1898 гг., после того как была окончательно установлена природа катодных лучей как потока электронов и были определены величина заряда и масса электрона. Факт выделения электронов самыми разнообразными веществами приводил к выводу, что электроны входят в состав всех атомов. Но атом в целом электрически нейтрален; следовательно, он должен содержать в себе еще другую составную часть, заряженную положительно, причем

* Многие радиоактивные элементы получают в настоящее время искусственным путем. Об этом будет сказано ниже.

ее заряд должен уравновешивать сумму отрицательных зарядов электронов. Эта положительно заряженная часть атома была открыта в 1911 г. Резерфордом при исследовании движения α-частиц в газах и других веществах.

Как уже было указано, α-частицы, выбрасываемые атомами радиоактивных элементов, представляют собой положительно заряженные ионы гелия, скорость движения которых достигает 20 тыс. *км/сек*. Благодаря такой колоссальной скорости α-частицы, пролетая через воздух и сталкиваясь с молекулами газов, выбивают из них электроны. Молекулы, потерявшие электроны, становятся заряженными положительно, выбитые же электроны тотчас присоединяются к другим молекулам, заряжая их отрицательно. Таким образом, в воздухе на пути α-частиц образуются положительно и отрицательно заряженные ионы газа.

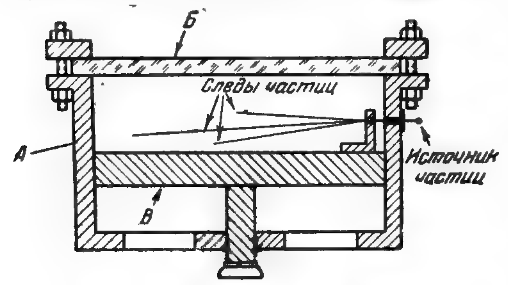


Рис. 13. Схема камеры Вильсона.

Способность α-частиц ионизировать воздух была остроумно использована английским физиком Вильсоном для того, чтобы сделать видимыми пути отдельных частиц и сфотографировать их.

Метод Вильсона заключается в следующем. Если воздух, насыщенный водяными парами, быстро охладить, то пары сгущаются в мелкие капельки тумана. Оказывается, однако, что в совершенно освобожденном от пыли воздухе туман не появляется, несмотря на охлаждение; для образования тумана необходимо присутствие пылинок, вокруг которых и происходит сгущение паров. Такое же действие, как пылинки, вызывают заряженные электричеством молекулы газа. Если пропускать α-частицы через камеру с воздухом, пересыщенным водяным паром, то образующиеся на пути α-частиц ионы конденсируют вокруг себя капельки воды и при освещении камеры сбоку путь каждой частицы становится заметным в виде тонкой полоски тумана.

Применяемая для этих опытов **камера Вильсона** (схема ее показана на рис. 13), представляет собой цилиндр *А* со стеклянной крышкой *Б*; дном цилиндра служит подвижной поршень *В*. При быстром выдвигании поршня находящийся в камере влажный воздух охлаждается вследствие расширения и становится пересыщенным водяными парами.

Рассматривая фотографию путей α-частиц в камере Вильсона (рис. 14), мы видим, что они прямолинейны. В то же время, как показывает теория, каждая частица на протяжении своего пути, который в воздухе может достигать 11 *см*, должна встречать сотни

тысяч атомов. Если тем не менее путь ее остается прямолинейным, то это можно объяснить только тем, что α-частица пролетает с к в о з ь атомы.

Более тщательное исследование этого явления показало, что при прохождении пучка параллельных лучей сквозь слой газа или тонкую металлическую пластинку выходящие лучи уже не параллельны, а несколько расходятся: происходит, как говорят, рассеяние α-частиц, т. е. отклонение их от своего первоначального пути. Правда, углы отклонения в общем невелики, но всегда имеется небольшое число частиц (примерно одна из восьми тысяч), которые отклоняются очень сильно, некоторые частицы даже отбрасываются назад, как если бы на пути их встретилось что-то твердое, непроницаемое. На некоторых фотографиях эти резкие отклонения α-частиц ясно заметны (рис. 15).

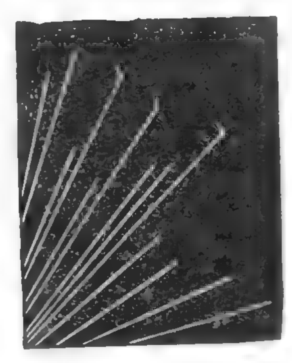


Рис. 14. Фотография путей α-частиц.

Чем же может быть вызвано внезапное изменение в направлении движения α-частицы? Нетрудно понять, что отклонения вообще вызываются электрическим взаимодействием между α-частицами и заряженными частями атома. Такими частями едва ли могут быть электроны. Ведь масса электрона почти в 7500 раз меньше массы α-частицы; поэтому, если даже α-частица пролетит очень близко от электрона, то она отклонит его в сторону, но сама мало изменит направление своего пути. Остается предположить, что отклонения вызываются взаимодействием α-частиц с положительно заряженными частями атомов, масса которых, очевидно, является величиной того же порядка, что и масса α-частицы. Кроме того, необходимо допустить, что эта масса занимает ничтожно малый объем, так как иначе ее заряд не мог бы создать сильное электрическое поле и большое отклонение было бы невозможно.

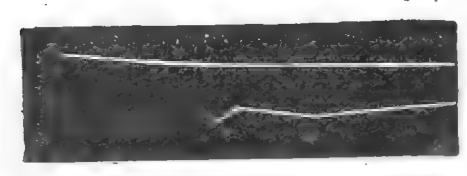


Рис. 15. Фотография пути двух α-частиц.

Исходя из этих соображений, Резерфорд предложил следующую схему строения атома. В центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого по различным орбитам вращаются электроны. Возникающая при их вращении центробежная сила уравновешивается притяжением между ядром и электронами, вследствие чего электроны остаются на определенных расстояниях

от ядра. Так как масса электронов ничтожно мала, то почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Размеры атома и его отдельных частей выражаются приблизительно следующими числами: диаметр атома * — величина порядка 10^{-8} *см*, диаметр электрона 10^{-13} *см* и диаметр ядра от 10^{-14} до 10^{-12} *см*. Отсюда ясно, что на долю ядра и электронов, число которых, как увидим дальше, сравнительно невелико, приходится лишь ничтожная часть всего пространства, занятого атомной системой.

Предложенная Резерфордом схема строения атома или, как обыкновенно говорят, модель атома, легко объясняет описанные выше явления отклонения α-частиц. Действительно, размеры ядра и электронов очень малы по сравнению с размерами всего атома, которые определяются орбитами наиболее удаленных от ядра электронов; поэтому большинство α-частиц пролетает через атомы без заметного отклонения. Только в тех случаях, когда α-частица очень близко подходит к ядру, электрическое отталкивание вызывает резкое отклонение ее от первоначального пути.



Рис. 16. Пути α-частиц внутри атома.

На рис. 16 показаны пути α-частиц при их пролетании сквозь атом. Черными кружками обозначены электроны, светлый кружок в центре рисунка — ядро атома. Частицы *А* и *В* лишь слабо отклоняются при встрече с электронами; частица *Б* резко отклоняется, встретив положительно заряженное ядро.

Таким образом, изучение рассеяния α-частиц положило начало ядерной теории атома.

36. Заряды ядер. Закон Мозли. Одной из задач, стоявших перед теорией строения атома в начале ее развития, было определение величины заряда ядра различных атомов. Так как атом в целом электрически нейтрален, то, определив заряд ядра, можно было бы установить и число окружающих ядро электронов. В разрешении этой задачи большую помощь оказало изучение спектров рентгеновских лучей.

Прежде всего напомним, что представляют собой обыкновенные оптические спектры, т. е. спектры «видимого» света.

Если плоский пучок белого света, испускаемого раскаленным твердым телом, пропустить сквозь стеклянную призму, то на поставленном за призмой экране получается так называемый с п л о ш н о й спектр в виде цветной полосы, содержащей все цвета радуги

* Под диаметром атома понимают диаметр сферы, охватывающей всю атомную систему.

от красного до фиолетового в непрерывной последовательности. Это явление, как известно, объясняется тем, что белый свет состоит из цветных лучей различной длины волны, которые, проходя сквозь призму, неодинаково отклоняются ею и, падая на различные места экрана, образуют спектр.

Для получения спектра вместо призмы можно воспользоваться дифракционной решеткой. Последняя представляет собой стеклянную пластинку, на поверхности которой алмазом, на очень близком расстоянии друг от друга, нанесены тонкие параллельные штрихи (до 1500 штрихов на 1 *мм*). Эти непрозрачные штрихи играют роль «прутьев» решетки. Проходя сквозь такую решетку, свет разлагается и образует спектр, аналогичный полученному при помощи призмы, но с обратным порядком расположения цветов.

Раскаленные твердые тела или жидкости всегда дают сплошной спектр. Совершенно иная картина наблюдается при разложении света, испускаемого раскаленным газом или паром. Их свет содержит в себе только некоторые определенные лучи. Поэтому вместо сплошной цветной полосы на экране получается ряд отдельных цветных линий, разделенных темными промежутками. Число, окраска и расположение этих линий зависят от природы раскаленного газа или пара. Так, например, пары металла калия дают спектр, состоящий из трех линий — двух красных и одной фиолетовой; в спектре паров кальция несколько красных, желтых и зеленых линий и т. д. Такие спектры называются **прерывистыми** или **линейчатыми**.

Для изучения оптических спектров существуют особые приборы — спектроскопы и спектрометры. Последние позволяют не только наблюдать число и расположение линий спектра, но и измерять длину волн соответствующих лучей.

Перейдем теперь к рассмотрению спектров рентгеновских лучей и тех выводов, к которым привело их изучение.

Как мы уже говорили, рентгеновские лучи возникают при ударе быстро летящих электронов о какое-либо твердое тело и отличаются от лучей видимого света только значительно меньшей длиной волны. В то время как самые короткие световые волны имеют длину около 4000 ангстремов (фиолетовые лучи), длины волн рентгеновских лучей лежат в пределах от 20 до 0,1 ангстрема.

Чтобы получить спектр рентгеновских лучей, нельзя пользоваться обыкновенной призмой или описанной выше дифракционной решеткой. Теоретически для лучей с такой короткой длиной волны, как рентгеновские лучи, нужно было бы приготовить дифракционную решетку с 1 000 000 делений на 1 *мм*. Так как искусственно приготовить такую решетку невозможно, то долгое время спектр рентгеновских лучей не удавалось получить.

В 1912 г. у швейцарского физика Лауэ возникла мысль использовать кристаллы в качестве дифракционной решетки для рентге-

новских лучей. Закономерное расположение атомов в кристаллах и весьма малые расстояния между ними давали основание предполагать, что кристалл как раз и может сыграть роль требуемой дифракционной решетки. Опыт блестяще подтвердил предположение Лауэ, и вскоре удалось построить приборы, которые давали возможность получать спектры рентгеновских лучей почти всех элементов.

Для получения рентгеновских спектров антикатод в рентгеновских трубках делают из того металла, спектр которого желают исследовать, или же наносят на платиновый антикатод какое-нибудь соединение исследуемого элемента. Экраном для спектра служит фотографическая пластинка или бумага; после проявления на ней отчетливо выступают все линии спектра.

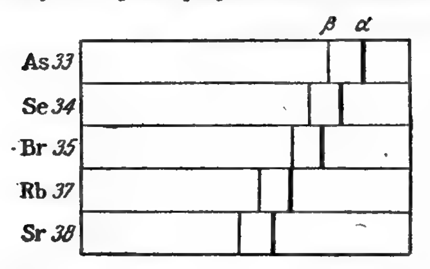


Рис. 17. Смещение линий серии *K* в рентгеновских спектрах элементов, расположенных по их порядковым номерам.

Рентгеновские спектры отличаются от линейчатых спектров паров и газов своей простотой. Спектр каждого элемента состоит из нескольких линий или групп линий, обозначаемых как *K—L—M* серии, расположение которых для различных элементов совершенно аналогично. Влияние лучеиспускающего вещества сказывается лишь в длинах волн спектральных линий.

В 1913 г. английский ученый Мозли, изучая рентгеновские спектры, нашел, что *с увеличением порядковых номеров элементов,* т. е. чисел, показывающих, какое по счету место занимает тот или иной элемент в периодической системе, *линии каждой серии закономерно смещаются в сторону убывающих длин волн.*

На рис. 17 показано смещение двух наиболее ярких линий α и β серии *K* для ряда элементов от мышьяка до стронция. Из рисунка видно, что для первых трех элементов смещение приблизительно одинаково. При переходе от брома (№ 35) к рубидию (№ 37) наблюдается вдвое большее смещение, свидетельствующее о пропуске одного элемента.

Соотношение между длинами волн рентгеновских лучей и порядковыми номерами соответствующих элементов носит название закона Мозли и может быть сформулировано следующим образом.

Корни квадратные из обратных значений длин волн находятся в линейной зависимости от порядковых номеров элементов.

Это означает, что если на оси абсцисс отложить порядковые номера элементов, а на оси ординат корни квадратные из обратных

значений длин волн, то зависимость между ними изобразится графически прямой линией.

Открытие Мозли сыграло очень важную роль при выяснении строения атомов. Тесная связь между рентгеновскими спектрами элементов и их порядковыми номерами указывала на то, что порядковые номера не просто регистрируют положение элементов в периодической системе, но имеют определенный физический смысл, т. е. выражает какое-то свойство атомов.

Еще до работ Мозли некоторые теоретические соображения позволяли предположить, что порядковый номер элемента указывает число положительных зарядов ядра его атома. В то же время Резерфорд, изучая рассеяние α-частиц при прохождении сквозь тонкие металлические пластинки, нашел, что если заряд электрона принять за единицу, то выраженный в таких единицах заряд ядра приблизительно равняется половине атомного веса элемента. Порядковый номер, по крайней мере более легких элементов, тоже равняется примерно половине атомного веса. Все вместе взятое привело к выводу, что *заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента.*

Этот вывод был окончательно подтвержден в 1920 г. английским физиком Чэдвиком путем непосредственного измерения зарядов ядер атомов меди, серебра и платины:

	Медь	Серебро	Платина
Заряд ядра	29,3	46,3	77,4
Порядковый номер . . .	29	47	78

Принимая во внимание неизбежные погрешности опыта, совпадение полученных чисел с порядковыми номерами элементов нужно признать очень хорошим.

Таким образом, закон Мозли позволил определить заряды атомных ядер. Тем самым, ввиду нейтральности атомов, было установлено и число электронов, вращающихся вокруг ядра в атоме каждого элемента.

37. Линейчатые спектры элементов. Теория Бора. Ядерная модель атома Резерфорда получила свое дальнейшее развитие благодаря работам Нильса Бора *, в которых учение о строении атома неразрывно связывается с учением о происхождении спектров.

Как уже указывалось в предыдущем параграфе, линейчатые спектры получаются при разложении света, испускаемого раскаленными парами или газами. Каждому химическому элементу отвечает свой спектр, отличающийся от спектров других элементов. Большинство металлов дает очень сложные спектры, содержащие

* Бор Нильс (род. в 1885 г.) — датский ученый-физик Установил принцип построения электронных оболочек атомов и молекул, чем внес выдающийся вклад в современную теорию строения атома.

огромное число линий (например, в спектре железа их насчитывается до 5000), но встречаются и сравнительно простые спектры.

Развивая ядерную теорию Резерфорда, ученые пришли к мысли, что сложная структура линейчатых спектров обусловлена происходящими внутри атомов колебаниями электронов. По теории Резерфорда, каждый электрон вращается вокруг ядра, причем сила притяжения ядра уравновешивается центробежной силой, возникающей при вращении электрона. Вращение электрона совершенно аналогично его быстрым колебаниям и должно вызывать испускание электромагнитных волн. Поэтому можно предположить, что вращающийся электрон излучает свет определенной длины волны, зависящей от частоты обращения электрона по орбите. Но, излучая свет, электрон теряет часть своей энергии, вследствие чего нарушается равновесие между ним и ядром; для восстановления равновесия электрон должен постепенно передвигаться ближе к ядру, причем так же постепенно будет изменяться частота обращения электрона и характер испускаемого им света. В конце концов, исчерпав всю свою энергию, электрон должен «упасть» на ядро, и излучение света прекратится.

Если бы на самом деле происходило такое непрерывное изменение движения электрона, то и спектр получался бы всегда непрерывный, а не с лучами определенной длины волны. Кроме того, «падение» электрона на ядро означало бы разрушение атома и прекращение его существования. Таким образом, теория Резерфорда была бессильна объяснить не только закономерности в распределении линий спектра, но и самое существование линейчатых спектров.

В 1913 г. Бор предложил свою теорию строения атома, в которой ему удалось с большим искусством согласовать спектральные явления с ядерной моделью атома, применив к последней так называемую квантовую теорию излучения, введенную в науку немецким физиком Планком. Сущность теории квантов сводится к тому, что лучистая энергия испускается и поглощается не непрерывно, как принималось раньше, а отдельными малыми, но вполне определенными порциями — **квантами** энергии. Запас энергии излучающего тела изменяется скачками, квант за квантом; дробное число квантов тело не может ни испускать, ни поглощать.

Величина кванта энергии зависит от частоты излучения ν *: чем больше частота излучения, тем больше величина кванта.

Обозначая квант энергии через ε, можно написать:

$$\varepsilon = h\nu$$

где h — постоянная величина, так называемая **константа Планка**, равная $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек.* Кванты лучистой энергии называются также **фотонами**.

---

* Частота излучения — величина обратная длине волны λ: $\nu = \frac{c}{\lambda}$, где c — скорость света.

Применив квантовые представления к вращению электронов вокруг ядра, Бор положил в основу своей теории три очень смелых предположения, или постулата. Хотя эти постулаты и противоречат законам классической электродинамики, но они находят свое оправдание в тех поразительных результатах, к которым приводят, и в том полнейшем согласии, которое обнаруживается между теоретическими результатами и огромным числом экспериментальных фактов.

Постулаты Бора заключаются в следующем:

Электрон может двигаться вокруг ядра не по любым орбитам, а только по таким, которые удовлетворяют определенным условиям, вытекающим из теории квантов. Эти орбиты получили название устойчивых или квантовых орбит.

Когда электрон движется по одной из возможных для него устойчивых орбит, то он вовсе не излучает энергии.

Пользуясь законами элементарной механики, можно доказать, что запас внутренней энергии атома, состоящего из ядра и одного электрона, тем больше, чем дальше от ядра находится электрон. При нормальном состоянии атома каждый электрон находится на ближайшей к ядру орбите и атом обладает наименьшим запасом энергии. При сообщении атому энергии извне электрон может перейти на одну из более удаленных орбит, причем запас его энергии будет тем больше, чем дальше от ядра находится орбита, на которую он переходит. Иначе это выражают, говоря, что такой-то электрон находится на более высоком энергетическом уровне. Если внешнее воздействие достаточно велико, то электрон может быть совсем выброшен за пределы атома и атом превратится в ион. *Переход электрона с удаленной орбиты на более близкую сопровождается потерей энергии. Потерянная атомом при каждом переходе энергия превращается в один квант лучистой энергии. Частота излучаемого при этом света определяется радиусами тех двух орбит, между которыми совершается переход электрона.* Обозначив запас энергии атома при положении электрона на более удаленной от ядра орбите через I_2, а на более близкой через I_1 и разделив потерянную атомом энергию $I_2—I_1$ на константу Планка, получим искомую частоту:

$$\nu = \frac{I_1 - I_2}{h}$$

Чем больше расстояние от орбиты, на которой находится электрон, до той, на которую он переходит, тем больше частота излучения.

Простейшим из атомов является атом водорода; вокруг ядра последнего вращается только один электрон. Исходя из приведенных выше постулатов, Бор рассчитал радиусы возможных орбит для этого электрона и нашел, что они относятся, как квадраты на-

туральных чисел:

$$1^2 : 2^2 : 3^2 \ldots n^2$$

Величина n получила впоследствии название главного квантового числа.

Радиус ближайшей к ядру орбиты в атоме водорода равняется 0,53 ангстрема. Вычисленные отсюда частоты излучений, сопровождающих переходы электрона с одной орбиты на другую, оказались в точности совпадающими с частотами, найденными на опыте для линий водородного спектра. Тем самым была доказана правильность расчета устойчивых орбит, а вместе с тем и приложимость постулатов Бора для таких расчетов. В дальнейшем теория Бора была распространена и на атомную структуру других элементов.

38. Строение электронных оболочек атомов. Теория Бора позволила разрешить очень важный вопрос о расположении электронов в атомах различных элементов и установить зависимость свойств элементов от строения электронных оболочек их атомов.

В настоящее время разработаны схемы строения атомов всех химических элементов. При построении этих схем ученые исходили из богатейшего опытного материала, накопленного при изучении оптических и рентгеновских спектров, а также из общих соображений об устойчивости различных комбинаций электронов. Нужно, однако, иметь в виду, что все эти схемы отнюдь не являются чем-то законченным, твердо установленным; они представляют собой лишь более или менее достоверную гипотезу, позволяющую объяснить многие физические и химические свойства элементов.

Мы уже видели, что число электронов, вращающихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Первоначально предполагалось, что электроны движутся группами по одним и тем же круговым орбитам, образующим несколько концентрических колец. Впоследствии пришлось допустить, что каждый электрон имеет свою орбиту, которая может быть кругом или эллипсом, и что все эти орбиты различно расположены в пространстве, т. е. наклонены друг к другу под разными углами, окружая ядро со всех сторон. Расположение электронов по кольцам заменено теперь их группировкой по электронным слоям. Каждому слою принадлежит определенное заполняющее или как бы насыщающее его число электронов. Электроны одного и того же слоя характеризуются почти одинаковым запасом энергии, т. е. находятся примерно на одинаковом энергетическом уровне. Вся электронная оболочка атома распадается на несколько слоев, или энергетических уровней, обозначаемых буквами K, L, M, N... Буквой K обозначают ближайший к ядру слой. Электроны каждого следующего слоя находятся на более высоком энергетическом уровне, чем электроны предыдущего слоя. Орбиты всех электронов, относящихся к одному слою, обладают одинаковой

величиной больших осей эллипса, но различной величиной малых осей. Наибольшее число электронов N, могущих находиться в данном слое (на данном энергетическом уровне), равно удвоенному квадрату номера слоя:

$$N = 2n^2$$

где n — номер слоя. Таким образом, первый ближайший к ядру слой K может содержать не больше двух электронов, второй слой L — не больше восьми, третий слой M — не больше восемнадцати и т. д. Кроме того, установлено, что число электронов в наружном слое для всех элементов, кроме палладия, не превышает восьми, а в предпоследнем слое — восемнадцати.

Электроны наружного слоя, как наиболее удаленные от ядра и, следовательно, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав наружного слоя последних. Атомы, лишившиеся одного или нескольких электронов, становятся заряженными положительно, так как заряд ядра атома превышает сумму зарядов оставшихся электронов. Наоборот, атомы, присоединившие к себе лишние электроны, заряжаются отрицательно. Образующиеся таким путем заряженные частицы, качественно отличные от соответствующих атомов, называются и о н а м и.

Величина заряда иона зависит от числа потерянных или приобретенных атомом электронов. Например, если атом алюминия, имеющий в своей оболочке всего 13 электронов, потеряет три электрона наружного слоя, то образовавшийся ион алюминия будет иметь заряд +3, так как от потери электронов заряд ядра, равный +13, не изменится, а общий заряд оставшихся электронов станет равным —10 (заряд иона будет —10 + 13 = +3). Атом серы имеет всего 16 электронов, из которых шесть находятся в наружном слое. Если он присоединит к себе еще два электрона, то получится отрицательный двухзарядный ион серы, так как общий заряд электронов станет равным —18, а заряд ядра +16 (заряд иона будет —18+16 = —2).

Ионы принято обозначать теми же символами, что и атомы, добавляя к ним справа вверху столько знаков плюс или минус, скольким единицам равняется заряд иона. Например, положительный трехзарядный ион алюминия обозначается символом Al^{+++} или Al^{3+}, отрицательный двухзарядный ион серы — символом S^{--} или S^{2-} и т. д.

Многие ионы в свою очередь могут терять или присоединять электроны, превращаясь при этом или в электронейтральные атомы, или в новые ионы с другим зарядом.

При потере электронов положительный заряд иона увеличивается, а отрицательный уменьшается или становится равным нулю (т. е. ион превращается в электронейтральный атом). Наоборот, при-

соединение электронов к иону уменьшает его положительный заряд и увеличивает отрицательный. Так, например, положительный двухзарядный ион железа Fe^{++}, отдавая один электрон, становится трехзарядным ионом Fe^{+++}, а присоединяя два электрона, — превращается в электронейтральный атом железа Fe; отрицательный двухзарядный ион серы S^{--}, отдавая два электрона, превращается в атом серы S и т. д.

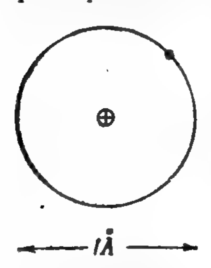


Рис. 18. Схема строения атома водорода.

Переход наружных электронов от одних атомов к другим совершается при самых разнообразных химических процессах, о чем мы подробно будем говорить в следующей главе. От числа этих электронов и зависит главным образом различие в химических свойствах атомов. Только электроны наружного слоя принимают участие в выделении и поглощении лучей видимого света и близких к ним по длине волны инфракрасных и ультрафиолетовых лучей.

Посмотрим теперь, как расположены электроны в атомах отдельных элементов.

В атоме водорода имеется только один электрон, который и вращается вокруг ядра по круговой орбите, как это изображено на рис. 18. Атом водорода легко может отдавать свой электрон другим атомам, превращаясь в положительный однозарядный ион водорода, состоящий только из ядра, которое получило название п р о т о н.

Следующий за водородом элемент гелий имеет два электрона, образующих первый слой *K*. Оба электрона вращаются по круговым орбитам, наклоненным друг к другу под некоторым углом (рис. 19), и характеризуются одинаковым запасом энергии, т. е. находятся на одном и том же энергетическом уровне (первом). Такое расположение электронов очень устойчиво, вследствие чего гелий совершенно не склонен ни отдавать свои электроны, ни присоединять к себе электроны других атомов. Этим и объясняется химическая инертность гелия.

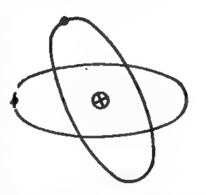


Рис. 19. Схема строения атома гелия.

После гелия идет литий с тремя электронами. Электронный слой гелия, как очень устойчивый, остается и здесь; третий же электрон располагается на значительно вытянутой эллиптической орбите (рис. 20), начиная собой построение второго электронного слоя. Этот электрон связан с ядром слабее двух первых, и атом лития легко отдает его, превращаясь в положительно заряженный ион.

Следующие после лития элементы бериллий, бор, углерод и т. д. сохраняют гелиевый слой из двух электронов, но число электронов в их втором слое *L* последовательно увеличивается на единицу, пока

не достигнет восьми в атоме неона. Тогда получается очень устойчивое, симметричное расположение электронов (рис. 21), вследствие чего неон, подобно гелию, не может ни отдавать, ни присоединять электроны. В атомах же элементов, расположенных между гелием и неоном, электроны L-слоя связаны непрочно и у первых членов ряда могут отщепляться, что приводит к превращению этих атомов в ионы.

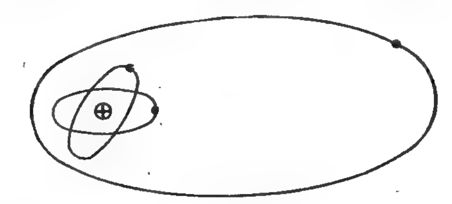


Рис. 20. Схема строения атома лития.

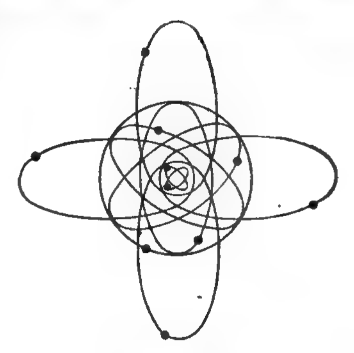


Рис. 21. Схема строения атома неона.

Вслед за неоном идет натрий. Десять его электронов расположены так же, как в атоме неона (два на первом энергетическом уровне и восемь на втором), а одиннадцатый электрон занимает сильно вытянутую эллиптическую орбиту и находится уже на третьем энергетическом уровне (рис. 22). Атом натрия имеет, таким

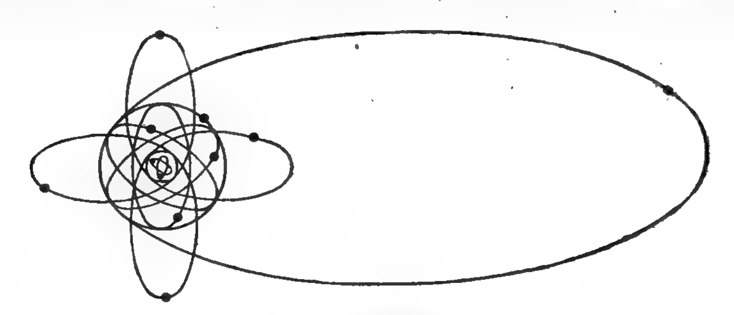


Рис. 22. Схема строения атома натрия.

образом, структуру, подобную атому лития, что делает понятным химическое сходство этих элементов. При переходе от натрия к магнию, алюминию и следующим за ним элементам, так же как и при переходе от лития к неону, происходит последовательное увеличение числа электронов, но уже в третьем слое, и у аргона (рис. 23) опять получается устойчивая структура с восьмиэлектронным третьим слоем.

Дальнейшее нарастание электронных слоев и их заполнение электронами будет подробно рассмотрено в гл. VII.

Представленные на рисунках 18—23 атомные модели, отображающие расположение электронных орбит в атомах различных элементов, очень громоздки и неудобны. Для химических целей совершенно достаточными являются упрощенные схемы строения атомов, изображенные на рис. 24. Нужно только иметь в виду, что эти схемы отнюдь не дают представления о действительном расположении электронов в атомах, а лишь указывают число электронов в слоях: каждая окружность соответствует одному слою электронов, т. е. одному энергетическому уровню.

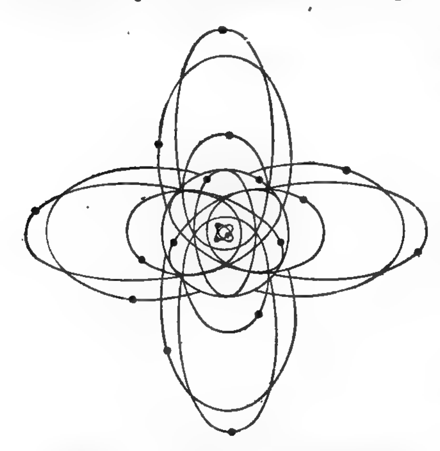


Рис. 23. Схема строения атома аргона.

39. Состояние электронов в атомах. Понятие о волновой механике. Теория Бора оказала огромные услуги физике и химии, подойдя, с одной стороны, к раскрытию законов спектроскопии и объяснению механизма лучеиспускания, а с другой — к выяснению структуры отдельных атомов и установлению связи между

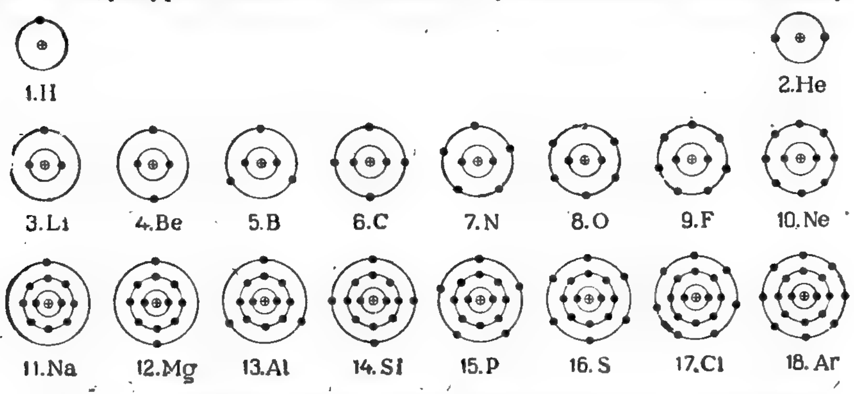


Рис. 24. Упрощенные схемы строения атомов элементов 1—3 периодов.

ними. Однако оставалось еще много явлений в этой области, объяснить которые теория Бора не могла.

Движение электронов в атомах рисовалось Бору до известной степени как простое механическое перемещение, между тем как оно

является весьма сложным и своеобразным. Своеобразие движения электронов было раскрыто новой теорией — квантовой, или волновой, механикой.

Эта теория исходит из положения, что законы механики Ньютона, справедливые для тел с достаточно большой массой (т. е. для таких, с которыми мы обычно встречаемся на практике), неприменимы к движению электронов в атоме и должны быть заменены новыми законами, согласующимися с особенностями этого движения.

Квантовая механика показывает, что законы движения электронов имеют много общего с законами распространения волн, почему она и называется иначе волновой механикой. Так, согласно принципам квантовой механики, при рассеянии электронов кристаллами должны наблюдаться явления дифракции, как и при рассеянии рентгеновских лучей. Дифракция электронов действительно была впоследствии обнаружена. В настоящее время она применяется для исследования строения вещества, столь же широко, как и дифракция рентгеновских лучей. В частности, на дифракции электронов основано устройство электронного микроскопа.

Так как математическая сторона новой теории является очень сложной, то мы не будем на ней останавливаться. Укажем только, что основным уравнением в волновой механике является уравнение, связывающее длину волны λ для потока электронов с их скоростью v и массой m:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

где h — константа Планка, равная $6{,}625 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек.*

Охватывая более широкий круг явлений, чем теория Бора, волновая механика решает ряд вопросов, с которыми теория Бора справиться не смогла.

Так, например, при помощи волновой механики получает объяснение устойчивость лишь определенных электронных орбит. «Устойчивыми» являются только те орбиты, на которых укладывается целое число волн. Так как длина круговой орбиты с радиусом r равна $2\pi r$, то устойчивость орбиты будет определяться уравнением:

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

где n — целое число. Это и есть математическое выражение первого постулата Бора, которое он в 1913 г. положил в основу расчета движения электрона в атоме водорода.

В приведенном уравнении множитель n, называемый главным квантовым числом, может принимать значение любого целого числа от 1 до бесконечности.

Главное квантовое число определяет уровень энергии, которому отвечает данная орбита, и ее удаленность от

ядра. Значение $n = 1$ соответствует наиболее низкому энергетическому уровню, обозначаемому буквой K; значение $n = 2$ соответствует энергетическому уровню L и т. д.

Следует заметить, что современная волновая механика в слово «орбита» вкладывает иной смысл, чем тот, который оно имело в теории Бора. Дело в том, что волновая механика рассматривает только бо́льшую или меньшую вероятность нахождения быстро движущегося электрона в той или иной точке пространства. Поэтому под словом «орбита» в волновой механике понимают ту область (сферу) вокруг ядра, в которой в среднем чаще всего находится электрон.

Вероятность нахождения электрона может быть выражена также с помощью понятия об электронном облаке. Электрон так быстро движется вокруг ядра, что можно представить себе его электрический заряд «размазанным» в облако отрицательного электричества. Плотность облака больше там, где больше вероятность пребывания электрона.



Рис. 25. Электронные облака:
а — атома водорода; *б* — молекулы водорода.

Таким образом, понятие об электронной орбите как об определенной линии заменяется в волновой механике понятием об электронной сфере или электронном облаке. Так, например, круговой орбите электрона в атоме водорода с главным квантовым числом $n = 1$ соответствует электронное облако, в котором наибольшая плотность находится вблизи шарового слоя радиусом $r = 0{,}53$ ангстрема, равным радиусу первой боровской орбиты. Однако электрон может находиться и на большем и на меньшем расстоянии от ядра, только вероятность его нахождения здесь будет меньшей. При $n = 2$ наибольшая плотность электронного облака расположена дальше от ядра и т. д.

Таким образом, главное квантовое число определяет среднее радиальное распределение электронной плотности около ядра.

Помимо главного квантового числа, состояние электрона в атоме характеризуется еще тремя другими квантовыми числами: l, m и s.

П о б о ч н о е (а з и м у т а л ь н о е) к в а н т о в о е ч и с л о l характеризует момент количества движения электрона относительно центра орбиты. Оно определяет форму электронного облака (форму орбиты), его сплошность или разрывы и его вытянутость.

Побочное квантовое число l при данном главном квантовом числе n может принимать все значения целых чисел от 0 до $n - 1$. Так,

если главное квантовое число n равно 1, то побочное число l будет равно нулю. В этом случае электронное облако имеет форму шара (рис. 25, *а*).

При главном квантовом числе 2 побочное квантовое число может иметь значения: 0 и 1. При главном квантовом числе 3 возможны значения l, равные 0, 1, 2 и т. д.

Вместо обозначения l числами 0, 1, 2, 3, 4 нередко пользуются буквенными обозначениями: *s, p, d, f, g* и говорят о *s-, p-, d-* и т. д. состояниях электронов, или *s-, p-, d-* и т. д. орбитах.

Магнитное квантовое число m определяет положение плоскости орбиты электрона в пространстве или, согласно представлениям волновой механики, то направление, в котором вытянуто электронное облако. Это число может иметь все значения целых чисел как положительные, так и отрицательные, но только в пределах величины l. Например, при l, равном нулю, m тоже равно нулю; если l равно трем, то m может быть равным: —3, —2, —1, 0, 1, 2, 3.

Однако электрон в атоме вращается не только вокруг ядра, но еще и вокруг собственной оси, причем возможно его вращение в двух противоположных направлениях. Это вращение электрона (так называемый «спин») характеризуется четвертым, спиновым квантовым числом s. Последнее может иметь только два значения — положительное и отрицательное — соответственно двум возможным направлениям вращения электрона.

Указанными четырьмя квантовыми числами можно охарактеризовать всю совокупность сложных движений электрона в атоме. Однако они еще не дают исчерпывающего представления о распределении электронов в атоме, так как число их произвольных сочетаний между собой неограниченно велико.

На основании анализа спектров и учета положения элементов в периодической системе физиком Паули был найден общий принцип, позволяющий избрать те сочетания квантовых чисел, которые отвечают реальной действительности. Согласно этому принципу, ни в одном атоме нет электронов, сходных во всех отношениях. Иначе говоря, два электрона в атоме не могут иметь четыре одинаковых квантовых числа.

Так, например, на первом энергетическом уровне ($n = 1$; $l = 0$; $m = 0$) могут находиться только два электрона, отличающиеся своими спинами.

На втором энергетическом уровне, отвечающем квантовому числу 2, в состоянии *s*, или на *s*-орбите ($l = 0$; $m = 0$), могут быть два электрона с противоположными спинами и в состояниях *p*, или на *p*-орбитах ($l = 1$, $m = -1, 0, +1$), по два электрона на каждой. Всего, таким образом, на втором энергетическом уровне может находиться восемь электронов (табл. 3).

Таблица 3

Расположение электронов в атомах элементов малых периодов

Обозначение слоя		K	L		M		
Главное квантовое число n		1	2		3		
Побочное квантовое число l		0	0	1	0	1	2
Буквенное обозначение числа l		s	s	p	s	p	d
1. Водород	H	1					
2. Гелий	He	2					
3. Литий	Li	2	1				
4. Бериллий	Be	2	2				
5. Бор	B	2	2	1			
6. Углерод	C	2	2	2			
7. Азот	N	2	2	3			
8. Кислород	O	2	2	4			
9. Фтор	F	2	2	5			
10. Неон	Ne	2	2	6			
11. Натрий	Na	2	2	6	1		
12. Магний	Mg	2	2	6	2		
13. Алюминий	Al	2	2	6	2	1	
14. Кремний	Si	2	2	6	2	2	
15. Фосфор	P	2	2	6	2	3	
16. Сера	S	2	2	6	2	4	
17. Хлор	Cl	2	2	6	2	5	
18. Аргон	Ar	2	2	6	2	6	

При главном квантовом числе $n = 3$ побочное квантовое число l может принимать значения 0, 1 и 2 (s, p и d), которым соответствуют следующие значения m:

$$\text{при } l = 0 \quad m = 0$$

$$\text{при } l = 1 \quad m = -1,\ 0,\ +1$$

$$\text{при } l = 2 \quad m = -2,\ -1,\ 0,\ +1,\ +2$$

Так как в каждом состоянии m может быть два электрона, то всего на третьем энергетическом уровне, отвечающем $n = 3$, могут разместиться восемнадцать электронов.

Таким же образом нетрудно подсчитать, что на четвертом энергетическом уровне ($n = 4$) может быть не более тридцати двух электронов. Вообще же максимальное число электронов N, которое может находиться на данном энергетическом уровне n, определяется в соответствии с принципом Паули уже известной формулой $N = 2n^2$.

Расположение электронов в атомах удобно записывать в виде кратких формул, которые составляются следующим образом. Сначала пишут цифру, указывающую главное квантовое число, за нею следует буква, обозначающая побочное квантовое число, и в виде показателя к ней пишут число электронов, находящихся на соответствующих орбитах. Так, например, «электронная формула» атома водорода будет: $1s^1$, атома гелия — $1s^2$, атома лития — $1s^2$, $2s^1$, атома кислорода — $1s^2$, $2s^2$, $2p^4$, атома неона — $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, атома алюминия — $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^1$ и т. д.

ГЛАВА V

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

40. Химическая связь и валентность. Как известно, атомы химических элементов различаются по их способности присоединять к себе то или иное число других атомов. Для характеристики этого свойства в химию в середине девятнадцатого века было введено понятие о валентности элементов, смысл которого мы уже разбирали в § 21. Однако природа сил, обусловливающих связь между атомами в молекулах, долгое время оставалась неизвестной. Только с развитием учения о строении атома появились теории, объясняющие причину различной валентности элементов и механизм образования химических соединений на основе электронных представлений. Все эти теории основываются на существовании связи между явлениями химическими и электрическими.

Остановимся прежде всего на отношении веществ к электрическому току.

Одни вещества являются проводниками электрического тока как в твердом, так и в жидком состоянии; таковы, например, все металлы. Другие вещества в твердом состоянии тока не проводят, но электропроводны в расплавленном виде. К ним принадлежит огромное большинство солей, а также многие окислы и гидроокиси. Наконец, третью группу составляют вещества, не проводящие тока ни в твердом, ни в жидком состоянии. Сюда относятся почти все металлоиды, их соединения с кислородом и другими металлоидами, безводные кислоты и большинство органических веществ.

Прохождение тока через расплавы солей и сходных с ними солеподобных соединений существенно отличается от прохождения тока через металлы. В то время как металлические проводники только нагреваются током, но вещество их никаким химическим изменениям не подвергается, в расплавах ток вызывает глубокие изменения, выражающиеся в том, что у электродов, погруженных в расплав, всегда выделяются продукты разложения соли или солеподобного соединения.

Так, например, при прохождении тока через расплавленный хлористый натрий на катоде (электроде, соединенном с отрицательным полюсом источника тока) выделяется металл натрий, а у анода (электрода, присоединенного к положительному полюсу) — газ хлор.

Опытом установлено, что электропроводность металлов обусловлена движением электронов, а электропроводность расплавленных

солей и им подобных соединений — движением ионов, имеющих противоположные заряды. Например, при прохождении тока через расплавленный хлористый натрий к катоду движутся положительно заряженные ионы натрия Na^+, а к аноду — отрицательно заряженные ионы хлора Cl^-; у электродов ионы разряжаются и превращаются в электронейтральные атомы натрия и хлора. Очевидно, что в солях и солеподобных соединениях ионы существуют уже в твердом веществе, расплавление лишь создает условия для их свободного движения. Поэтому такие соединения получили название ионных соединений. Вещества, практически не проводящие тока, не содержат ионов; они построены из электрически нейтральных молекул или атомов. Таким образом, различное отношение веществ к электрическому току является следствием различного электрического состояния частиц, образующих эти вещества.

Трем указанным выше типам веществ отвечают три различных типа химической связи: а) металлическая связь (между частицами, образующими металлы); б) ионная связь, иначе называемая электровалентной (между противоположно заряженными ионами в ионных соединениях); в) ковалентная, или атомная, связь (между электронейтральными атомами в молекулах всех остальных веществ).

Вопрос о природе металлической связи будет освещен позднее, при описании металлов (см. стр. 502). Здесь же мы остановимся подробнее на двух последних типах связи.

Ионная связь. Такого типа связь осуществляется между противоположно заряженными ионами и образуется в результате простого электростатического притяжения ионов друг к другу.

Как уже было указано в § 38, положительные ионы образуются путем отщепления от атомов электронов, отрицательные — путем присоединения электронов к атомам.

Так, например, ион Na^+ образуется при отщеплении от атома натрия одного электрона. Так как в самом внешнем слое атома натрия находится только один электрон, то естественно предположить, что именно этот электрон, как наиболее удаленный от ядра, и отщепляется от атома натрия при превращении его в ион. Подобным же образом ионы магния Mg^{++} и алюминия Al^{+++} получаются в результате отщепления от атомов магния и алюминия соответственно двух и трех внешних электронов.

Схематически строение атомов натрия, магния, алюминия и ионов Na^+, Mg^{++} и Al^{+++} представлено на рис. 26.

На рис. 27 сопоставлено электронное строение атомов серы и хлора со строением отрицательных ионов этих элементов, образовавшихся путем присоединения к соответствующим атомам электронов. Поскольку внутренние электронные слои в атомах хлора и серы заполнены, дополнительные электроны в ионах S^{--}

и Cl^-, очевидно, должны были занять места во внешнем слое, как это и показано на рисунке.

Сравнивая состав и строение электронных оболочек ионов Na^+, Mg^{++} и Al^{+++}, мы видим, что у всех этих ионов они одинаковы — такие же, как у атомов инертного газа неона Ne, почему и могут быть выражены одной и той же электронной формулой:

$$1s^2,\ 2s^2,\ 2p^6$$

В то же время ионы S^{--} и Cl^-, образующиеся в результате присоединения электронов к атомам серы и хлора, имеют такие же электрон-

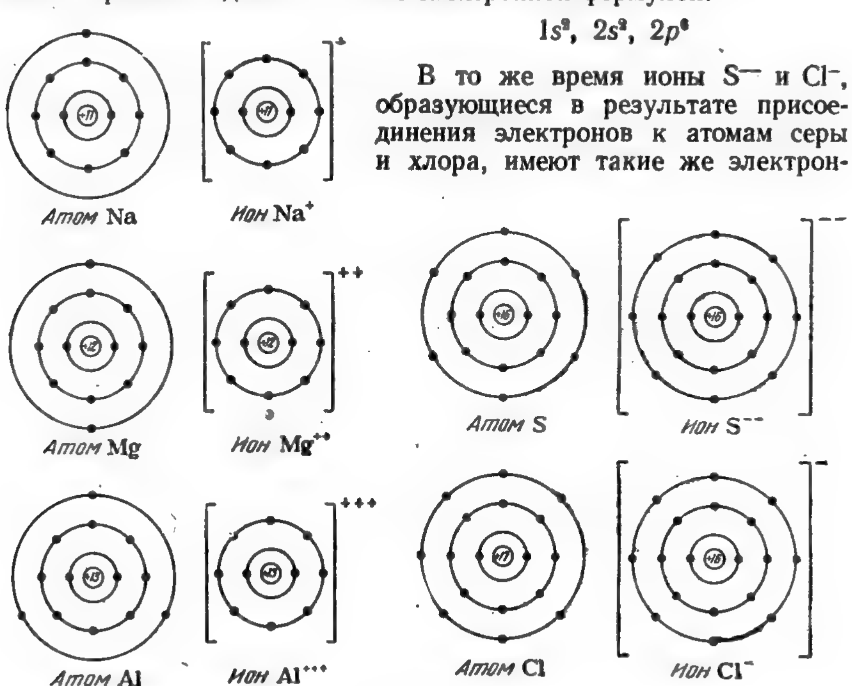


Рис. 26. Схемы строения атомов и ионов натрия, магния и алюминия.

Рис. 27. Схемы строения атомов и ионов серы и хлора.

ные оболочки, как и атом аргона. Поэтому электронная формула для этих ионов та же, что и для атома аргона:

$$1s^2,\ 2s^2,\ 2p^6,\ 3s^2,\ 3p^6$$

Таким образом, в рассмотренных случаях превращения атомов в ионы электронные оболочки ионов уподобляются оболочкам атомов инертных газов, наиболее близко к ним расположенных в периодической системе.

Современная теория химической связи объясняет это тем, что электронные группировки в атомах инертных газов (два электрона в наружном слое атома гелия и восемь электронов в атомах остальных инертных газов) являются особенно устойчивыми. Именно

вследствие устойчивости этих группировок инертные газы и не способны вступать в соединение с другими элементами. Атомы, имеющие в наружном слое менее восьми электронов, стремятся приобрести структуру инертных газов, отдавая «лишние» электроны или пополняя их число в своем наружном слое до восьми за счет электронов других атомов. Это и происходит при образовании большинства химических соединений, состоящих из ионов.

Процесс образования химического соединения ионного типа из атомов можно себе представить следующим образом.

Сближение двух или нескольких атомов, из которых часть стремится к присоединению, а часть к отдаче электронов, приводит

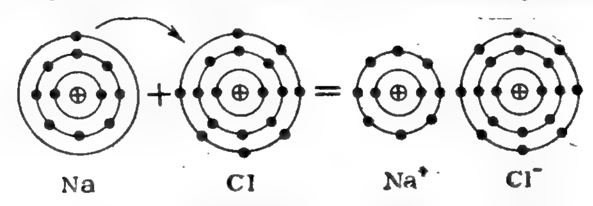


Рис. 28. Схема образования хлористого натрия.

к перераспределению электронов во внешних слоях этих атомов. Образовавшиеся в результате такого перераспределения разноименно заряженные ионы взаимно притягиваются, образуя соединение с ионной связью.

Положим, например, что атомы натрия, имеющие в наружной оболочке только один электрон, встречаются с атомами хлора, наружная оболочка которых содержит семь электронов. Атомы натрия отдают свои «лишние» электроны атомам хлора, превращаясь в положительные однозарядные ионы с электронной конфигурацией инертного газа неона. В то же время атомы хлора, присоединившие к своему наружному слою по одному электрону, становятся отрицательными однозарядными ионами со структурой атомов аргона. После этого сила электрического притяжения между разноименными зарядами связывает образовавшиеся ионы друг с другом, в результате чего получается соль — хлористый натрий (рис. 28).

Обозначая электроны буквой «*e*» со знаком минус (e^-), можно изобразить процессы, происходящие при образовании хлористого натрия, следующими «электронными» уравнениями:

$$Na - e^- = Na^+$$

$$Cl + e^- = Cl^-$$

$$Na^+ + Cl^- = Na^+Cl^- \quad (\text{или } NaCl)$$

Подобным же образом объясняется образование и других ионных соединений. Например, при образовании сернистого магния MgS

каждый атом магния отдает два электрона атому серы. Получаются положительные двухзарядные ионы магния Mg^{++} и отрицательные двухзарядные ионы серы S^{--}. Образовавшиеся ионы взаимно притягиваются и получается сернистый магний:

$$Mg - 2e^- = Mg^{++}$$

$$S + 2e^- = S^{--}$$

$$Mg^{++} + S^{--} = Mg^{++}S^{--} \quad (\text{или } MgS)$$

При образовании окиси алюминия Al_2O_3 атомы алюминия отдают по три электрона атомам кислорода. Каждый атом кислорода присоединяет два электрона, так как в его наружной оболочке имеется только два свободных места. В результате получаются положительные трехзарядные ионы алюминия Al^{+++} и отрицательные двухзарядные ионы кислорода O^{--}, причем на каждые два иона алюминия приходится три иона кислорода. Взаимно притягиваясь, эти ионы образуют окись алюминия:

$$(Al^{+++})_2(O^{--})_3 \quad (\text{или } Al_2O_3)$$

Следует заметить, что в то время как электронные оболочки всех отрицательно заряженных ионов сходны с оболочками атомов инертных газов, положительно заряженные ионы могут иметь оболочки, отличающиеся от оболочек атомов инертных газов. Таковы, например, электронные оболочки Fe^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++} и многих других положительно заряженных ионов.

В а л е н т н о с т ь э л е м е н т о в в и о н н ы х с о е д и н е н и я х. Изложенные выше представления о механизме образования ионных соединений приводят к заключению, что *валентность элементов в ионных соединениях характеризуется числом электрических зарядов их ионов.* Иначе ее называют э л е к т р о в а л е н т н о с т ь ю.

Величина электровалентности определяется числом электронов, отданных атомом при образовании положительного иона или присоединившихся к нему при образовании отрицательного иона. В первом случае электровалентность считается п о л о ж и т е л ь н о й, во втором — о т р и ц а т е л ь н о й.

Способность атомов превращаться в положительные или отрицательные ионы зависит от положения соответствующих элементов в периодической системе. Атомы элементов, стоящих в начале периода, имеют меньший заряд ядра, чем атомы элементов, находящиеся в конце периода. В первом случае электроны притягиваются слабее, чем во втором, поэтому склонность атомов к превращению в положительные ионы, вообще говоря, уменьшается в периоде в направлении слева направо. В отрицательные ионы могут превращаться только атомы, имеющие во внешнем слое больше пяти

электронов (атомы металлоидов). Атомы, имеющие в наружном слое меньше четырех электронов (за исключением атома водорода), могут только отдавать электроны, но, насколько известно, никогда не присоединяют их. Таковы атомы элементов, которые мы называем металлами.

Электроны, которые могут отщепляться от атома в процессе химических реакций, называются валентными. Число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы, в которой находится соответствующий элемент в периодической системе.

Строение ионных соединений. Рассматривая образование ионных соединений, следует иметь в виду, что все ионы, за исключением иона водорода H^+, представляющего собой «голое», т. е. совершенно лишенное электронов ядро, имеют ту или иную электронную оболочку, заряженную отрицательно. Вследствие этого при очень сильном сближении противоположно заряженных ионов между ними начинается отталкивание. На известном расстоянии притяжение уравновешивается отталкиванием и ионы остаются на некотором расстоянии друг от друга.

В результате сближения большого числа положительных и отрицательных ионов получается кристалл, в котором каждый ион одного знака окружен ионами противоположного знака. Очевидно, что к кристаллам, построенным из ионов, т. е. вообще к ионным соединениям, неприменимо понятие «молекула». В отношении, например, поваренной соли (хлористого натрия) мы лишь в весьма условном смысле говорим, что она построена из молекул NaCl. В действительности в ее кристаллах нет таких молекул. Весь кристалл состоит из большого числа ионов Na^+ и Cl^-. Молекулы NaCl появляются лишь в парах хлористого натрия. Однако в дальнейшем мы будем условно пользоваться термином «молекула» в применении к солям в тех случаях, когда необходимо будет указать соотношение между числом положительных и отрицательных ионов, образующих данную соль.

Атомная связь. Предположение об электростатическом притяжении между противоположно заряженными ионами, как о причине возникновения химической связи, явно неприменимо к молекулам простых веществ (водорода H_2, кислорода O_2 и др.), а также к молекулам веществ, образованных близкими по химическим свойствам элементами, так как в этом случае трудно допустить возникновение противоположно заряженных ионов. Поэтому по отношению к таким веществам была выдвинута другая теория их образования, получившая название теории ковалентных связей. При разработке этой теории тоже учитывалась химическая устойчивость атомов инертных газов, а также и то, что общее число всех валентных электронов в подавляющем большинстве молекул выражается четным числом (например,

в молекуле O_2 оно равно двенадцати, в молекуле CO_2 — шестнадцати и т. д.).

Согласно теории ковалентных связей, при образовании молекул (как и при образовании ионных соединений) атомы химических элементов приобретают устойчивые электронные оболочки, подобные оболочкам атомов инертных газов. Однако устойчивость эта достигается не путем перехода электронов от одних атомов к другим, а путем образования одной или нескольких пар электронов, которые становятся общими для соединяющихся атомов, т. е. входят одновременно в состав электронных оболочек двух атомов. Можно представить себе, что эти «спаренные» электроны вращаются по орбитам, охватывающим ядра обоих атомов, и таким образом, связывают атомы в молекулу.

Химическая связь, обусловленная наличием электронных пар, называется **ковалентной** или **атомной** связью в отличие от электровалентной, или ионной, связи, основанной на электростатическом притяжении между разноименно заряженными ионами.

Предположение о паре электронов, как бы «обслуживающей» два ядра, как о причине возникновения ковалентной связи, получило обоснование в волновой механике. Два положительно заряженых ядра можно рассматривать как одно ядро с бо́льшим зарядом, чем у каждого из ядер в отдельности. Электрон, вращающийся вокруг такого комбинированного ядра, удерживается более сильно, чем если он вращается около одного из ядер. Этим объясняется энергетическая выгодность образования ковалентных связей. Новая орбита движения электрона в молекуле называется молекулярной. Движение электронов по молекулярным орбитам подчиняется тому же правилу Паули, что и движение по атомным орбитам. Поэтому на одной и той же молекулярной орбите не может быть больше двух электронов, причем они должны иметь противоположные спины. Электроны с одинаковыми спинами на одной и той же молекулярной орбите находиться не могут. Вот почему каждая ковалентная связь образована лишь парой электронов.

Образование молекулярных орбит является с точки зрения волновой механики следствием «перекрывания» атомных орбит. В результате такого перекрывания наибольшая электронная плотность в молекулярной орбите, если ее представить как электронное облако, оказывается между ядрами. Это значит, что электроны при движении по молекулярной орбите наиболее часто попадают в область, находящуюся между ядрами. В результате между ядрами создается как бы прослойка из отрицательного электричества, способствующая сближению ядер. Поэтому чем сильнее «перекрываются» атомные орбиты при образовании молекулярных орбит, тем прочнее связь.

Для изображения ковалентной связи в химических формулах пользуются следующим способом. Вокруг символа каждого атома

ставят столько точек, сколько у него есть валентных электронов. Электроны, являющиеся общими у двух атомов, отмечаются точками, поставленными между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами точек. Применяя эти обозначения, можно наглядно изображать образование устойчивых оболочек при посредстве общих электронов, а также структуры различных молекул. В качестве примера приведем схемы образования молекул хлора и азота:

$$\underset{\text{атом хлора}}{:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}\cdot} + \underset{\text{атом хлора}}{\cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}:} \rightarrow \underset{\text{молекула хлора}}{:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}:}$$

$$\underset{\text{атом азота}}{:\underset{\cdot}{\dot{\mathrm{N}}}\cdot} + \underset{\text{атом азота}}{\cdot\underset{\cdot}{\dot{\mathrm{N}}}:} \rightarrow \underset{\text{молекула азота}}{:\mathrm{N}\vdots\,\vdots\mathrm{N}:}$$

Наружная оболочка атомов хлора содержит семь электронов. Когда атомы хлора соединяются в молекулу, то два электрона становятся у них общими; благодаря этому каждый атом приобретает устойчивую внешнюю оболочку из восьми электронов, из которых шесть принадлежат только ему, а два находятся в общем владении с другим атомом. При образовании молекулы азота общими становятся три пары электронов; таким образом, наружная оболочка каждого атома дополняется до восьми электронов.

Следующие схемы изображают строение молекул некоторых сложных веществ — аммиака, воды, двуокиси углерода и метана:

$$\underset{\text{аммиак}}{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}:\ddot{\mathrm{N}}:\\ \ddot{\mathrm{H}}\end{matrix}} \qquad \underset{\text{вода}}{\mathrm{H}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{O}}}:\mathrm{H}} \qquad \underset{\text{двуокись углерода}}{:\ddot{\mathrm{O}}::\mathrm{C}::\ddot{\mathrm{O}}:} \qquad \underset{\text{метан}}{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}:\ddot{\mathrm{C}}:\mathrm{H}\\ \ddot{\mathrm{H}}\end{matrix}}$$

В молекуле аммиака каждый из трех атомов водорода связан с атомом азота парой общих электронов (один электрон от атома водорода, другой — от атома азота). Таким образом, азот имеет восьмиэлектронную внешнюю оболочку, а ядро каждого атома водорода окружено двумя электронами, образующими устойчивую «гелиевую» оболочку. Такие же оболочки имеют атомы водорода в молекулах воды и метана. В молекуле двуокиси углерода, где атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двумя парами электронов, все три атома имеют восьмиэлектронные внешние оболочки.

Из приведенных схем видно, что каждая пара электронов, связывающих два атома, соответствует одной черточке, изображающей валентную связь в обыкновенных структурных формулах. Поэтому *валентность, или, точнее, ковалентность элемента в данном соединении определяется числом электронов его атома, идущих на образование общих или «связующих» электронных пар.*

Квантово-механический расчет показывает, что «спариваться» в электрическом поле ядра (или ядер) могут только электроны, имеющие противоположные спины. Следовательно, для образования ковалентной связи каждый из соединяющихся атомов должен иметь хотя бы один электрон, спин которого был бы противоположен спину электрона другого атома. Но в свободных атомах часть валентных электронов, а именно электроны, находящиеся на одной и той же орбите, уже являются «спаренными», так как, согласно принципу Паули (см. стр. 115), их спины противоположны. Такие электроны, очевидно, не могут непосредственно участвовать в образовании ковалентных связей. Поэтому валентность (ковалентность) свободного атома равна не общему числу его валентных электронов, а лишь числу «неспаренных» электронов.

Изучение спектров элементов позволило установить, какие из валентных электронов в атомах являются «неспаренными» и какие «спаренными». В качестве примера приведем строение внешнего электронного слоя атомов некоторых металлоидов второго периода (азота, кислорода, фтора). Напомним предварительно, что энергетический уровень, на котором находятся электроны в этих атомах, определяется главным квантовым числом 2 и что при $n = 2$ может быть только одна *s*-орбита и три *p*-орбиты. Заметим также, что на *p*-орбитах электроны всегда располагаются поодиночке, если число их не превышает числа орбит, возможных для данного электронного уровня. Если условно обозначить каждую из указанных орбит клеткой, а электроны стрелками, направленными в случае спаренных электронов в противоположные стороны, то распределение по орбитам внешних электронов в атомах азота, кислорода и фтора будет выглядеть следующим образом:

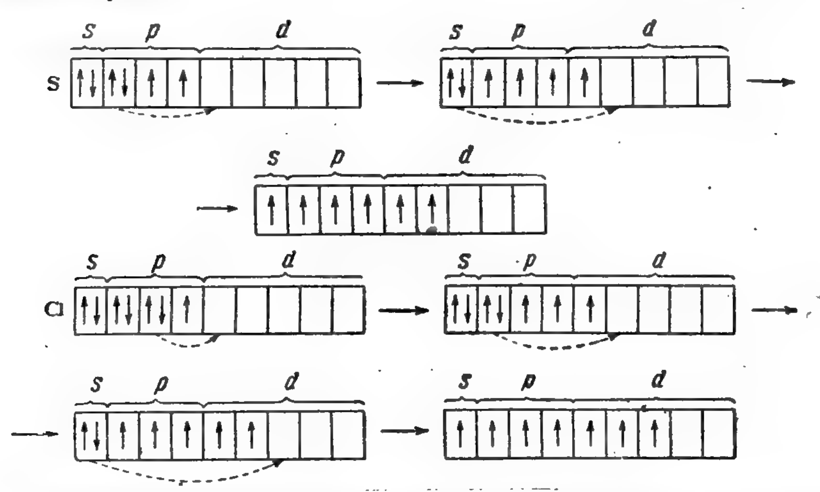
Из приведенных схем видно, что с точки зрения спиновой теории валентности атом азота может образовать три ковалентных связи, атом кислорода — две и атом фтора — только одну ковалентную связь.

Распределение по орбитам валентных электронов в атоме углерода показано на помещенной ниже схеме (слева). Согласно этой схеме, углерод должен был бы быть только двухвалентным элементом. Достаточно, однако, затраты относительно небольшого количества энергии, чтобы разъединить пару *s*-электронов и переместить один из них на *p*-орбиту в том же энергетическом уровне:

Затраченная энергия с избытком покрывается энергией, выделяющейся при образовании четырех ковалентных связей. Поэтому углерод в огромном большинстве соединений является четырехвалентным.

Рассмотрим теперь распределение по орбитам валентных электронов в атомах серы и хлора, принадлежащих к третьему периоду. Валентные электроны в этих атомах находятся на энергетическом уровне, отвечающем главному квантовому числу 3, для которого кроме одной *s*-орбиты и трех *p*-орбит возможны еще пять *d*-орбит. Но последние энергетически менее выгодны, чем *s*- и *p*-орбиты, вследствие чего все валентные электроны в «невоз-

бужденных» атомах серы и хлора размещаются на *s*- и *p*-орбитах. При таком размещении, как это следует из приводимых ниже схем, атом серы мог бы образовать только две ковалентные связи, а атом хлора — одну ковалентную связь. Однако при известной затрате энергии (компенсируемой энергией, выделяющейся при образовании ковалентных связей) атом серы может перейти в «возбужденное» состояние с четырьмя или шестью разъединенными электронами, а атом хлора — в состояние с тремя, пятью или семью разъединенными электронами.



Соответствующие валентности действительно проявляют атомы серы (2, 4 и 6) и хлора (1, 3, 5 и 7).

Итак, ковалентная связь между атомами в молекулах обусловливается наличием одной или нескольких пар общих электронов. Так как при образовании ковалентной связи, как правило, не происходит ни потери, ни присоединения электронов к атомам, то понятно, что и молекулы с ковалентной связью не содержат ионов. Однако если атомы, образующие молекулу, разнородны, то общие пары электронов могут быть ближе к одному атому, чем к другому. Например, в соединениях хлора с водородом общие электроны смещены в сторону хлора, как элемента с более резко выраженным металлоидным характером, вследствие чего атомы хлора частично заряжены отрицательно, а атомы водорода — положительно.

В таких случаях ковалентная связь называется «полярной» в отличие от «неполярной» ковалентной связи, когда общие электроны находятся на одинаковом расстоянии от обоих атомов. Если соединяющиеся атомы обладают совершенно противоположными химическими свойствами, то электронная пара может совсем перейти к одному из атомов, превратив его в отрицательный ион, а другой атом — в положительный ион, и получится ионное соединение.

Следующая схема иллюстрирует эти три случая.

$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$	Связывающие электроны в равной мере принадлежат обоим атомам.
$H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$	Связывающие электроны смещены в сторону атома хлора.
$[\overset{+}{Na}][:\underset{\cdot\cdot}{\overset{-}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}:]$	Электронная пара целиком перешла к атому хлора.

Состояние атомов, связанных полярной ковалентной связью, приближается к ионизированному. Так, например, в молекуле HCl атом H близок по своему состоянию к иону H^+, а атом Cl — к иону Cl^-.

Таким образом, все вещества (кроме металлов) по характеру химической связи между атомами могут быть разделены на две основные группы:

1) *Вещества с электровалентной, или ионной, связью*, состоящие из положительно и отрицательно заряженных ионов, связанных между собой силами электростатического притяжения.

2) *Вещества с ковалентной, или атомной, связью*, молекулы которых не содержат ионов. В таких молекулах связь между атомами осуществляется в результате взаимодействия электронов, которые при этом становятся общими для двух атомов.

Типичными представителями веществ с ионной связью являются, как указывалось выше, соли, основные окислы и др.; типичными представителями веществ с атомной связью могут служить простые газы — водород, азот, кислород. Провести резкую границу между этими двумя группами веществ невозможно. Во-первых, существует очень много соединений, в которых наряду с ионной имеется и атомная связь. Во-вторых, в соединениях с атомной связью общие пары электронов могут быть сильно смещены в сторону одного из атомов, что приближает эти соединения по некоторым свойствам к типичным ионным соединениям. Поэтому вопрос о характере связи в данном соединении приходится решать путем сопоставления ряда его свойств, и все же во многих случаях характер связи остается спорным.

Положительная и отрицательная валентность элементов, в соединениях с атомной связью. Химическое поведение ковалентно связанных атомов во многом определяется их относительной зарядностью. Так, например, при очень многих реакциях хлористого водорода связь между водородом и хлором расщепляется таким образом, что связующая пара электронов целиком переходит к хлору, который и отщепляется в виде отрицательного иона, что схематически можно изобразить так:

$$H \vdots :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow [H]^+ + [:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$$

(пунктирной линией указано место расщепления связи). Наоборот, в соединениях хлора с фтором расщепление связи между хлором и фтором может происходить так, что хлор отщепится в виде положительного иона:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\ \vdots\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \rightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}]^{+} + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:]^{-}$$

В химической практике часто возникает необходимость оценить не только ковалентность того или иного атома в соединениях с атомной связью, но и его относительную зарядность, вызванную смещением электронов в сторону того или другого из ядер. Мы отмечаем этот факт, говоря, например, что валентность хлора в хлористом водороде равна —1, а во фтористом хлоре +1.

Таким образом, понятие о положительной и отрицательной валентности может быть распространено не только на ионные соединения, но и на соединения с атомной связью.

Величина положительной и отрицательной валентности элементов в соединениях с атомной связью определяется теми зарядами, которые получились бы у ионов, если бы каждая из связей распалась так, что электроны, образующие связь, полностью перешли бы от одних атомов к другим в соответствии с положением этих атомов в периодической системе элементов.

При решении вопроса о направлении смещения электронов надо руководствоваться следующими правилами:

1) В пределах периода электроны смещаются от левее стоящего элемента к правее стоящему элементу.

2) В пределах главных подгрупп электроны смещаются от нижестоящего элемента к вышестоящему.

3) Если непосредственно соединены два одинаковых атома, то при расщеплении связи между ними электроны распределяются между атомами поровну.

4) Кислород всегда проявляет отрицательную валентность (за исключением тех случаев, когда он соединен с фтором).

5) Водород в соединениях с металлоидами имеет положительную валентность.

Покажем применение этих правил, рассмотрев валентность серы в ее различных соединениях.

В серном ангидриде SO_3 электроны смещены в сторону кислорода, так как кислород помещается в шестой группе периодической системы элементов выше серы. Если все валентные электроны целиком перейдут от серы к кислороду, то каждый атом кислорода, присоединив два электрона, превратится в ион O^{--}, а от атома серы отойдут шесть электронов. Таким образом, валентность серы в этом соединении равна +6, а валентность кислорода —2.

В двуххлористой сере SCl_2 электроны также смещены от серы к хлору, так как хлор стоит правее серы в том же периоде и за-

ряд ядра его атома на единицу больше, чем у серы. К каждому атому хлора может присоединиться всего один электрон. Поэтому при полном переходе общих электронов от серы к хлору атом серы превратится в ион S^{++}, а атомы хлора — в ионы Cl^{-}. Следовательно, валентность серы в двуххлористой сере равна +2, а валентность хлора равна —1.

В пятисернистом фосфоре P_2S_5 электроны смещены от фосфора к сере, поскольку сера расположена в том же периоде, что и фосфор, но правее его. Так как каждый атом серы может присоединить два электрона, то при переходе всех образующих связь электронов к атомам серы последние превратятся в отрицательные ионы S^{--}. В то же время два атома фосфора, отдав 10 электронов, образуют положительные пятизарядные ионы P^{5+}. Таким образом, валентность серы в пятисернистом фосфоре равна —2, а валентность фосфора +5.

Покажем теперь, как можно рассчитать величину и знак валентности элемента в сложном веществе, состоящем из нескольких элементов, если известны валентности других элементов, входящих в состав этого вещества. Пусть, например, требуется определить валентность бора в буре, формула которой $Na_2B_4O_7$. В этом соединении на каждые два атома натрия приходится четыре атома бора и семь атомов кислорода. Валентность атома натрия равна +1, валентность атома кислорода равняется —2. Так как во всяком химическом соединении алгебраическая сумма положительных и отрицательных единиц валентности всех образующих его атомов должна равняться нулю, то, обозначив число единиц валентности атома бора через x, можно составить уравнение

$$2 + 4x - 7 \cdot 2 = 0$$

откуда

$$4x = 12, \quad \text{а} \quad x = +3$$

Поступая подобным же образом, легко рассчитать валентность фосфора в фосфорной кислоте H_3PO_4, валентность азота в селитре KNO_3 и т. д.

Валентности элементов в простых веществах считаются равными нулю.

41. Полярные и неполярные молекулы. Во всякой молекуле имеются как положительно заряженные частицы — ядра атомов, так и отрицательно заряженные — электроны. Для каждого рода частиц (или, вернее, зарядов) можно найти такую точку, которая будет являться как бы их «электрическим центром тяжести». Эти точки называются полюсами молекулы. Если в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадут, то молекула будет неполярной. Таковы, например, молекулы кислорода (O_2) и азота (N_2), образованные

одинаковыми атомами, у которых общие пары электронов в равной мере принадлежат обоим атомам, а также многие симметрично построенные молекулы с атомной связью, например метан CH_4, четыреххлористый углерод CCl_4. Но если молекула построена несимметрично, например состоит из двух разнородных атомов, то, как мы уже говорили, общая пара электронов может быть в большей или меньшей степени смещена в сторону одного из атомов. Очевидно, что в этом случае, вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы, их электрические центры тяжести не совпадут и получится полярная молекула (рис. 29).

Полярные молекулы являются диполями. Этим термином обозначают вообще всякую электронейтральную систему, т. е. систему, состоящую из положительных и отрицательных зарядов, распределенных таким образом, что их электрические центры тяжести не совпадают.

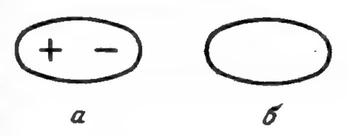


Рис. 29. Схемы полярной и неполярной молекул:

а — полярная молекула; *б* — неполярная молекула.

Расстояние между электрическими центрами тяжести тех и других зарядов (между полюсами диполя) называется длиной диполя. Длина диполя характеризует степень полярности молекулы. Понятно, что для различных полярных молекул длина диполя различна; чем она больше, тем резче выражена полярность молекулы.

На практике степень полярности тех или иных молекул устанавливают путем измерения так называемого дипольного момента молекулы μ, который определяется как произведение длины диполя l на заряд его полюса e:

$$\mu = le$$

Величины дипольных моментов связаны с некоторыми свойствами веществ и могут быть определены экспериментальным путем. Порядок величины μ всегда 10^{-18}, так как заряд электрона равен $4{,}803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., а длина диполя — величина того же порядка, что и диаметр молекулы, т. е. 10^{-8} *см*. В табл. 4 приведены дипольные моменты молекул некоторых неорганических веществ.

Определение величин дипольных моментов позволяет сделать много интересных выводов относительно строения различных молекул. Рассмотрим некоторые из этих выводов.

Как и следовало ожидать, дипольные моменты молекул азота и кислорода равны нулю; молекулы этих веществ совершенно симметричны и, следовательно, электрические заряды в них распределены равномерно. Отсутствие полярности у двуокиси угле-

Таблица 4

Дипольные моменты некоторых веществ

Вещество	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$	Вещество	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$
Азот	0	Бромистый водород	0,79
Кислород	0	Сероводород	0,93
Двуокись углерода	0	Хлористый водород	1,03
Сероуглерод	0	Сернистый ангидрид	1,61
Окись углерода	0,11	Вода	1,84
Иодистый водород	0,42	Синильная кислота	2,9

рода и у сероуглерода показывает, что их молекулы также построены симметрично (рис. 30).

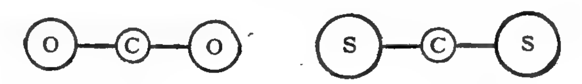


Рис. 30. Схемы строения молекул CO_2 и CS_2.

Несколько неожиданным является наличие довольно большого дипольного момента у воды. Так как формула воды аналогична формулам двуокиси углерода и сероуглерода, то следовало ожидать, что ее молекулы будут построены так же симметрично, как и молекулы CO_2 и CS_2. Однако ввиду экспериментально установленной полярности молекул воды это предположение приходится отбросить. В настоящее время молекуле воды приписывают несимметричное строение (рис. 31): два атома водорода соединены с атомом кислорода так, что их связи образуют угол около 105°. Аналогичное расположение атомных ядер имеется и в других молекулах такого же типа (H_2S, SO_2), обладающих дипольными моментами.

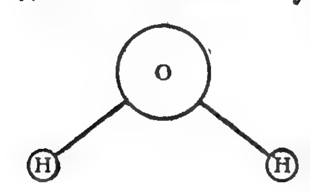


Рис. 31. Схема строения молекулы воды.

Полярностью молекул воды объясняются многие ее физические свойства.

42. Поляризация молекул и ионов. Рассматривая выше строение полярных и неполярных молекул, мы исходили из того, что на эти молекулы не действуют извне никакие электрические силы. Влияние же последних может существенно изменить внутреннюю структуру молекул, а следовательно, и их свойства. В частности, под действием внешнего электрического поля молекулы, которые сами по себе являются неполярными, становятся полярными.

Действительно, представим себе, что неполярная молекула помещена между двумя пластинками конденсатора (рис. 32). Очевидно, что заряды пластинок будут влиять на распределение зарядов внутри молекулы: положительно заряженные ядра будут притягиваться к отрицательной пластинке, а электроны — к положительной. В результате произойдет смещение электронов относительно ядер, и если до этого центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадали, то теперь они разойдутся и молекула сделается диполем с некоторым дипольным моментом. Такое явление называется **поляризацией** молекулы, а возникший диполь — **наведенным** или **индуцированным**. При устранении внешнего поля диполь исчезает и молекула снова становится неполярной. Подобно молекулам, в электрическом поле поляризуются и ионы (рис. 33).

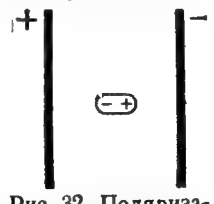


Рис. 32. Поляризация неполярной молекулы в электрическом поле.

Каждый ион несет электрический заряд, вследствие чего и сам одновременно является источником электрического поля. Поэтому в молекулах, состоящих из разноименно заряженных ионов, последние взаимно поляризуют друг друга: положительно заряженный ион оттягивает к себе электроны отрицательно заряженного иона, одновременно отрицательный ион отталкивает электроны положительного иона (рис. 34). Происходит **деформация** ионов, т. е. изменение строения их электронных оболочек. Отсюда следует, что структура ионов, связанных в молекулу, должна значительно отличаться от структуры свободных ионов.

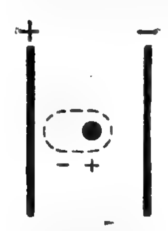


Рис. 33. Поляризация иона в электрическом поле.

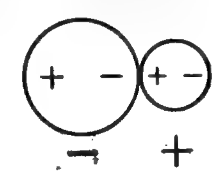


Рис. 34. Схема взаимной поляризации ионов.

Поляризующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд, а при одном и том же заряде быстро растет с уменьшением радиуса иона; деформируемость иона, наоборот, при этом становится меньше. Так как положительные ионы, вообще говоря, меньше отрицательных, то при взаимной поляризации двух ионов в пределах одной молекулы деформируется главным образом отрицательный ион (рис. 35).

Сильное поляризующее действие оказывает положительный ион водорода, представляющий собой совершенно лишенное электронов ядро (протон), имеющее очень небольшой радиус. Вследствие отсутствия электронной оболочки протон не испытывает отталкивания от отрицательных ионов и может приблизиться к ним на очень близкое расстояние. Вызванная этим сближением

деформация отрицательного иона приводит как бы к внедрению протона в электронную оболочку отрицательного иона, т. е. к образованию ковалентной связи. Как увидим дальше, протон может внедряться и в электронную оболочку некоторых электронейтральных молекул, превращая их в сложные положительные ионы.

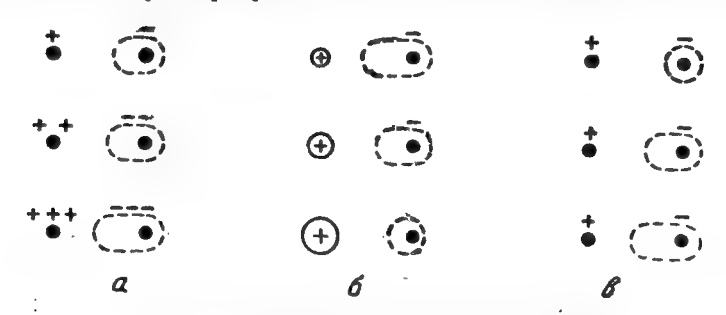


Рис. 35. Поляризация отрицательных ионов.

Влияние на поляризацию: *а* — заряда положительного иона; *б* — размера положительного иона; *в* — размера отрицательного иона.

Изучение явлений деформации электронных оболочек ионов дало возможность глубже проникнуть в строение химических соединений и объяснить ряд их физических и химических свойств. Так, неодинаковой деформацией отрицательных ионов объясняется различие в дипольных моментах аналогично построенных молекул (например, хлористого водорода HCl, бромистого водорода HBr и иодистого водорода HJ), нестойкость некоторых кислот и солей и ряд других химических явлений. Установлена также тесная связь между деформацией ионов и окраской соответствующих солей.

ГЛАВА VI

СТРОЕНИЕ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

В предыдущих главах мы познакомились с строением атомов и молекул — мельчайших частиц, из которых состоят все вещества. Чтобы иметь полную картину строения вещества, мы должны еще выяснить, как расположены эти частицы в различных веществах.

Как известно, вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Первые два состояния вещества характеризуются беспорядочным расположением частиц, силы взаимодействия между которыми недостаточны, чтобы удерживать частицы на одном месте, поэтому у вещества отсутствует определенная форма. Твердые тела в отличие от жидких и газообразных имеют определенную, самостоятельную форму и сохраняют ее независимо от положения, в котором находятся. Частицы твердого вещества так прочно связаны друг с другом, что не могут перемещаться с места на место. Однако некоторое движение частиц сохраняется и в твердых веществах, но здесь оно имеет характер небольших колебаний около определенных точек. Отсюда следует, что если можно ожидать какого-либо правильного расположения образующих вещество частиц, то только в том случае, когда вещество находится в твердом состоянии.

43. Кристаллические и аморфные вещества. Большинство твердых веществ имеет кристаллическое строение. В этом легко убедиться, расколов кусок вещества и рассмотрев полученный излом. Обыкновенно на изломе (например, у сахара, серы, металлов) хорошо заметны расположенные под разными углами мелкие грани кристаллов, поблескивающие вследствие различного отражения ими света. В тех случаях, когда кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить при помощи микроскопа. Среди твердых веществ встречаются и такие, в изломе которых нельзя обнаружить никаких признаков кристаллов. Например, если расколоть кусок обыкновенного стекла, то излом его оказывается гладким и в отличие от изломов кристаллических веществ ограничен не плоскими, а овальными поверхностями. Подобная же картина наблюдается при раскалывании кусков смолы, клея и некоторых других веществ. Все такие вещества называют *аморфными* (т. е. бесформенными).

Каждое кристаллическое вещество обычно образует кристаллы совершенно определенной формы. Например, хлористый натрий,

или поваренная соль, кристаллизуется в виде кубов (рис. 36, *а*), квасцы — в виде так называемых октаэдров (рис. 36, *б*), селитра — в виде призм (рис. 36, *в*) и т. д. Форма кристаллов является одним из характерных свойств вещества.

Классификация кристаллических форм основана на определении степени симметрии кристаллов. Различные случаи симметрии кристаллических многогранников подробно разбираются в курсах кристаллографии. Здесь достаточно будет указать, что все разнообразие кристаллических форм может быть сведено к шести группам, или кристаллическим системам, которые в свою очередь подразделяются на классы. Эти системы получили следующие названия: I — правильная, II — тетрагональная или квадратная, III — ромбическая, IV — гексагональная, V — моноклиническая и VI — триклиническая. Принадлежность кристалла к той или иной системе определяется относительным расположением в нем кристаллографических осей (координатных осей, проводимых определенным образом внутри кристалла) и величиной отрезков, отсекаемых на них гранями.

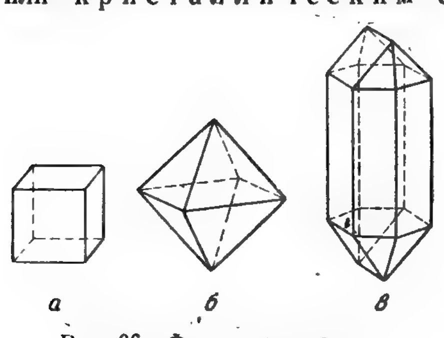


Рис. 36. Формы кристаллов:
а — поваренной соли; *б* — квасцов; *в* — селитры.

На рис. 37 показаны простейшие кристаллические формы — призмы и пирамиды различных систем (кристаллографические оси изображены на рисунке жирными линиями).

Природные кристаллы, а также кристаллы, получаемые искусственным путем, редко в точности соответствуют тем формам, которые изображены на рис. 37. Обычно при затвердевании расплавленного вещества кристаллы срастаются вместе и потому оказываются неполными. При выделении твердого вещества из раствора тоже большей частью получаются неправильные кристаллы; форма последних искажена вследствие неравномерного роста в условиях кристаллизации. Однако как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, как бы ни была искажена его форма, углы, под которыми сходятся грани кристалла данного вещества, всегда остаются одними и теми же. Это один из основных законов кристаллографии — закон постоянства гранных углов. Поэтому по величине двугранных углов в кристалле можно точно установить, в какой кристаллической системе и к какому классу относится данный кристалл.

Особенность кристаллических веществ не ограничивается только формой кристаллов. Хотя вещество в кристалле совершенно однородно, многие из

его физических свойств — сцепление между частицами, теплопроводность, отношение к свету и др.— не всегда одинаково проявляются по различным направлениям внутри кристалла; иначе говоря, свойства кристалла обладают векториальностью *.

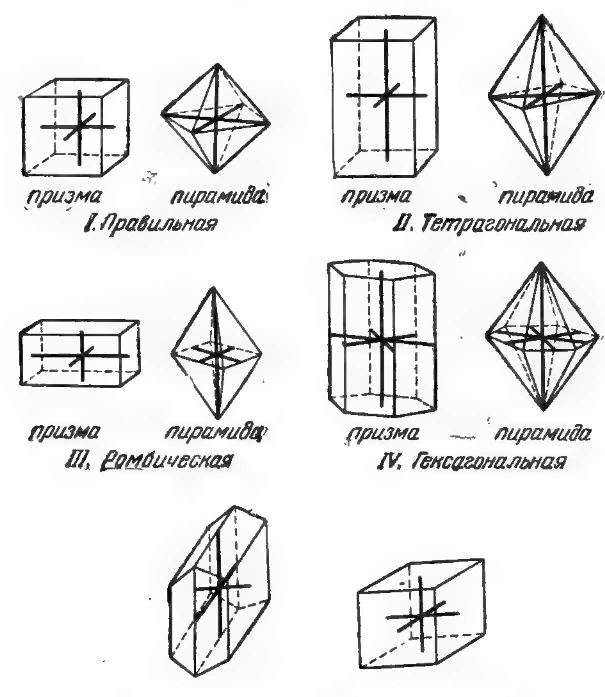


Рис. 37. Кристаллические системы.

Вырежем, например, из кубического кристалла каменной соли два одинаковой толщины бруска, один в направлении, перпендикулярном к граням куба (см. на рис. 38, *а*), другой в направлении диагонали одной из граней куба (см. рис. 38, *б*) и испытаем сопротивление этих брусков на разрыв. Оказывается, что если для разрыва первого бруска требуется сила в 1 *кг*, то для разрыва второго бруска нужно приложить силу в 2,5 *кг*. Очевидно, что в кристаллах каменной соли сцепление между частицами в направлении, перпендикулярном граням куба, в 2,5 раза меньше, чем в направлении диагоналей.

Во многих кристаллах различие между величиной сцепления по разным направлениям настолько велико, что при ударе или разламывании они раскалываются по тем плоскостям, перпендикулярно к которым сцепление наименьшее. Это свойство кристаллов называется спайностью. Примером проявления спайности могут служить кристаллы слюды, раскалывающиеся как известно, на тончайшие пластинки.

Интересно также отношение кристаллов к свету. В кристаллах правильной системы свет распространяется по всем направлениям с одинаковой скоростью;

* Вектором называется величина, зависящая от направления.

в кристаллах всех других систем скорость распространения света меняется в зависимости от направления.

Подобная же зависимость наблюдается и в отношении теплопроводности. Если, например, покрыть пластинку слюды слоем воска и прикоснуться к ней в одном месте острым концом нагретого металлического стержня, то воск плавится вокруг этого места и поверхность, покрытая расплавленным воском, приобретает форму эллипса (рис. 39). Этот опыт показывает, что пластинка слюды проводит тепло в разные стороны с различной скоростью. Таким образом, важной особенностью кристаллического вещества является векториальность его свойств.

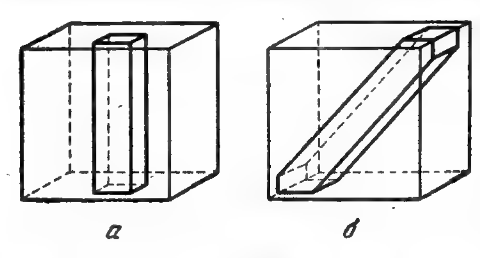


Рис. 38. Бруски, вырезанные из кристаллов каменной соли:

а — в направлении, перпендикулярном граням куба; *б* — в направлении диагонали одной из граней куба.

Различие между кристаллическими и аморфными веществами особенно резко проявляется в их отношении к нагреванию. В то время как каждое кристаллическое вещество плавится при строго определенной температуре и при той же температуре переходит из жидкого состояния в твердое, аморфные вещества не имеют постоянной точки плавления. При нагревании аморфное вещество постепенно размягчается, начинает растекаться и, наконец, становится совсем жидким. При охлаждении оно так же постепенно затвердевает. Установить момент перехода аморфного вещества из одного состояния в другое не представляется возможным.

В связи с отсутствием постоянной точки плавления находится и другая особенность аморфных веществ: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. при длительном воздействии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность в теплой комнате, за несколько недель растекается, принимая форму диска; стеклянная трубка, опирающаяся концами на подставки, постепенно прогибается и т. д. Внутреннее строение аморфных веществ тоже сходно со строением жидкостей; оно характеризуется беспорядочным расположением молекул. Поэтому в настоящее время аморфные вещества рассматривают как жидкости, вязкость которых сильно увеличивается при охлаждении. Твердыми же веществами считают только вещества кристаллические.

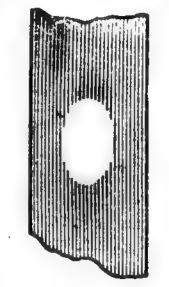


Рис. 39. Пластинка слюды, покрытая слоем воска.

В заключение следует заметить, что одно и то же вещество может быть как кристаллическим, так и аморфным, смотря по условиям, при которых происходил его переход в твердое состояние.

В природе, например, окисел кремния SiO_2 встречается в виде хорошо образованных кристаллов минерала кварца (рис. 40), но встречается также и в аморфном состоянии (минерал кремень); стекло при многократном повторении нагреваний и медленных охлаждений переходит из аморфного состояния в кристаллическое или, как говорят, «расстекловывается»; такие типичные аморфные вещества, как клей, удавалось получать в явно кристаллическом виде и т. д.

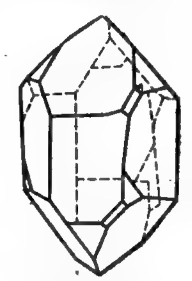


Рис. 40. Кристалл кварца.

44. Внутреннее строение кристаллов. Давно предполагали, что внешняя форма кристалла является лишь отображением его скрытого внутреннего строения и обусловлена правильным расположением частиц — молекул или атомов, составляющих кристалл, в строго определенных точках пространства. Вся совокупность таких точек образует так называемую пространственную (кристаллическую) решетку той или иной формы, служащую геометрическим выражением структуры кристаллического вещества (рис. 41); точки, в которых расположены частицы, называются узлами решетки.

Доказать правильность этих представлений удалось сравнительно недавно, лишь после того, как было установлено, что рентгеновские лучи отклоняются при прохождении сквозь кристалл и что по величине отклонения можно судить о расположении частиц кристалла. Вслед за тем были разработаны очень точные и удобные методы исследования кристаллов при помощи рентгеновских лучей, получившие в настоящее время широкое распространение не только в научных лабораториях, но и на производствах, особенно в металлургии.

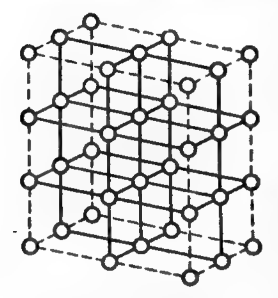


Рис. 41. Пространственная решетка.

Применение для изучения кристаллов рентгеновских лучей дало возможность определить характер пространственной решетки многих кристаллов. Важным результатом этих исследований явилось открытие, что *в узлах решетки многих сложных веществ* (например, солей) *находятся не молекулы, а отдельные положительно и отрицательно заряженные ионы.*

Различают четыре основных вида решеток: молекулярные, атомные, ионные и металлические.

Молекулярные решетки характеризуются тем, что в узлах их находятся молекулы. Такие решетки образуют соединения неполярного или малополярного типа и вообще соединения с атомной связью.

Структурными единицами атомной решетки являются нейтральные атомы, ковалентно связанные друг с другом. Решетки такого рода свойственны некоторым простым веществам, например алмазу.

Ионные решетки с чередующимися в узлах положительными и отрицательными ионами характерны для соединений, построенных по ионному типу; к ним относятся почти все соли, многие окислы и некоторые другие вещества.

Наконец, особое строение имеют решетки металлов. Узлы таких решеток заняты не нейтральными атомами, а положительными ионами, в промежутках между которыми находятся свободные, легкоподвижные электроны. Подробнее о металлических решетках будет сказано при описании металлов.

Различие между молекулярными, атомными и ионными решетками обусловливается не только типом образующих их частиц, но и характером взаимодействия последних. Кулоновские силы, действующие между положительно и отрицательно заряженными ионами в ионных структурах, создают значительно более прочную связь между частицами, чем силы, связывающие электронейтральные атомы или молекулы. Поэтому температура плавления и твердость ионных соединений обычно гораздо выше, чем у веществ, образованных полярными или неполярными молекулами.

Прочность связи между частицами, образующими кристалл, характеризуется величиной работы, которую нужно затратить для разрушения решетки и удаления составляющих ее частиц на такие расстояния, на которых уже можно пренебречь их взаимодействием. Эта работа носит название энергии кристаллической решетки. Ее относят к одному молю вещества и выражают в больших калориях или, в системе СИ, в килоджоулях.

Так, например, для разложения одного моля хлористого натрия на свободные газообразные ионы надо затратить 185 *ккал*:

$$[NaCl] = [Na]^{+} + [Cl]^{-} - 185 \text{ ккал}$$

Очевидно, что при образовании одного моля хлористого натрия из свободных газообразных ионов должно выделиться такое же количество энергии.

Физические свойства твердого вещества находятся в теснейшей зависимости от вида кристаллической решетки, т. е. от вида и характера связи между ее структурными единицами.

По своей структуре решетки могут быть чрезвычайно разнообразны. Наименьшая часть решетки, которая еще передает все характерные особенности ее структуры, называется элементарной ячейкой. В общем случае ячейка имеет форму параллелепипеда и содержит определенное число частиц. Весь кристалл состоит из огромного числа таких ячеек, приложенных

друг к другу. Как при укладке кирпичей вплотную друг к другу совершенно не обязательно, чтобы внешняя форма сооружения повторяла форму кирпича, так и в случае кристалла форма его отнюдь еще не определяет форму кристаллической ячейки. Однако о форме ячейки можно судить по характеру кристаллографических осей.

Наиболее простое строение имеют решетки кристаллов правильной системы, элементарная ячейка которых представляет собой куб.

На рис. 42 изображена часть кубической решетки хлористого натрия, а именно ее элементарная ячейка, выделенная из целого кристалла, чтобы показать, как она заполнена ионами внутри кристалла. В узлах решетки находятся ионы хлора и ионы натрия, расположенные так, что каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия и каждый ион натрия шестью ионами хлора. В этом легко убедиться, если представить решетку продолженной во все стороны. Характерно, что ионы натрия и хлора не связаны здесь попарно друг с другом: в кристалле нет ничего, показывающего, что он состоит из молекул хлористого натрия NaCl. Подобное же строение имеют кристаллы других солей. Отсюда следует, что строго установленное в химии понятие о молекулах газообразных веществ неприменимо к твердым кристаллическим веществам, образующим ионные решетки.

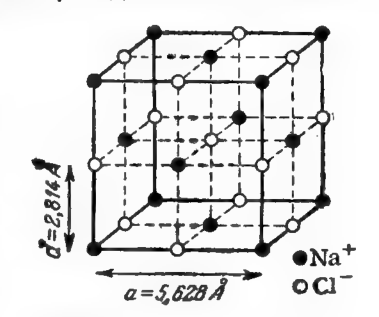


Рис. 42. Решетка хлористого натрия.

При рассмотрении структуры солей и других соединений, образующих ионные решетки, невольно возникает вопрос: могут ли вообще существовать молекулы этих соединений, раз их кристаллы состоят из ионов? На этот вопрос надо ответить утвердительно, так как определение плотности паров различных солей при высоких температурах показывает, что эти пары состоят из молекул, а не из ионов.

Очень важной величиной, характеризующей кристалл, является константа решетки d, указывающая наименьшее расстояние между центрами двух соседних частиц в элементарной ячейке и определяемая обычно рентгенометрическим путем. Для кубической решетки константа может быть легко вычислена, если известна длина ребер элементарного куба. Так, например, у кристаллов хлористого натрия длина ребра куба (см. рис. 42), определенная рентгенометрическим путем, равна 5,628 ангстрема, а кратчайшее расстояние между ионами натрия и хлора d равно половине этой величины, т. е. 2,814 ангстрема.

45. Определение радиусов атомов и ионов. Применение рентгеновских лучей к исследованию кристаллов дает возможность не только устанавливать внутреннее строение последних, но и определять размеры частиц, образующих кристалл, — атомов или ионов.

Чтобы понять, как производятся такие вычисления, представим себе, что частицы, из которых построен кристалл, имеют сферическую форму и соприкасаются друг с другом. В таком случае мы можем считать, что расстояние между центрами двух соседних частиц равно сумме их радиусов (рис. 43). Если частицами являются атомы простого вещества и расстояние между ними измерено, то тем самым определяется и радиус атома, очевидно равный половине найденного расстояния. Например, зная, что для кристаллов металлического натрия константа решетки d равна 3,78 ангстрема, находим, что радиус атома натрия r равен $d/_2$ = 1,89 ангстрема.

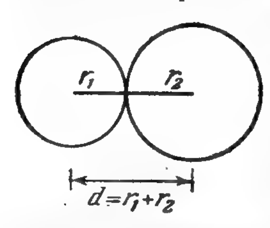


Рис. 43. Соприкасающиеся частицы в кристалле.

Несколько сложнее производится определение радиусов различных ионов. Здесь уже нельзя просто делить расстояние между ионами пополам, так как размеры ионов неодинаковы. Но если радиус одного из ионов r_1 известен, то радиус другого r_2 легко находится простым вычислением: $r_2 = d - r_1$.

Отсюда следует, что для вычисления радиусов различных ионов по константам кристаллических решеток нужно знать радиус хотя бы какого-нибудь одного иона. Тогда нахождение радиусов всех остальных ионов уже не представит затруднений.

При помощи оптических методов удалось довольно точно определить радиусы ионов фтора F^- (1,33 ангстрема) и кислорода O^{--} (1,36 ангстрема); эти радиусы и служат исходными величинами при вычислении радиусов других ионов. Так, например, определение константы решетки окиси магния MgO показало, что она равна 2,10 ангстрема. Вычитая отсюда величину радиуса иона кислорода, находим радиус иона магния:

$$2{,}10 - 1{,}36 = 0{,}74 \text{ ангстрема}$$

Константа решетки фтористого натрия равняется 2,31 ангстрема; так как радиус иона фтора равен 1,33 ангстрема, то радиус иона натрия должен равняться:

$$2{,}31 - 1{,}33 = 0{,}98 \text{ ангстрема}$$

Зная радиус иона натрия и константу решетки хлористого натрия, легко рассчитать радиус иона хлора и т. д.

Таким путем определены радиусы почти всех атомов и ионов.

Общее представление о размерах этих величин дают данные, приведенные в табл. 5.

Таблица 5

Радиусы атомов и ионов некоторых элементов

Элемент	Радиус атома Å	Радиус иона Å	Символ иона
Натрий	1,89	0,98	Na^{+}
Калий	2,36	1,33	K^{+}
Рубидий	2,48	1,49	Rb^{+}
Цезий	2,68	1,65	Cs^{+}
Магний	1,60	0,74	Mg^{++}
Кальций	1,97	1,04	Ca^{++}
Барий	2,21	1,38	Ba^{++}
Фтор	0,64	1,33	F^{-}
Хлор	0,99	1,81	Cl^{-}
Бром	1,14	1,96	Br^{-}
Иод	1,33	2,20	J^{-}
Кислород	0,66	1,36	O^{--}
Сера	1,04	1,82	S^{--}

Как показывают эти данные, у металлов радиусы атомов больше, чем радиусы ионов; у металлоидов, наоборот, радиусы ионов больше, чем радиусы атомов.

Относительные размеры ионов, образующих кристалл, оказывают огромное влияние на структуру пространственной решетки. Так, например, два очень сходных по своей химической природе вещества — хлористый цезий CsCl и хлористый натрий NaCl — тем не менее образуют решетки различного типа, причем в первом случае каждый положительный ион окружен восемью отрицательными ионами, а во втором — только шестью. Это различие объясняется тем, что размеры ионов цезия и натрия неодинаковы. Ряд соображений заставляет принять, что ионы должны располагаться в кристалле так, чтобы каждый меньший ион по возможности целиком заполнял пространство между окружающими его бóльшими ионами, и наоборот; другими словами, отрицательные ионы, которые почти всегда больше положительных, должны возможно теснее окружать положительные ионы, иначе система будет неустойчивой. Так как радиус иона цезия Cs^{+} равен 1,65 ангстрема, и иона натрия Na^{+} только 0,98 ангстрема, то очевидно, что вокруг первого может разместиться больше ионов хлора Cl^{-}, чем вокруг второго.

Число отрицательных ионов, окружающих каждый положительный ион в кристалле, называется **координационным числом** данной решетки. Изучение структуры различных кристаллов показывает, что наиболее часто встречаются следующие координационные числа: 2, 3, 4, 6, 8 и 12.

46. Изоморфизм. Некоторые вещества, близкие по своей химической природе, хотя и различные по составу, образуют кристаллы совершенно одинаковой формы, характеризующиеся одинаковыми или почти одинаковыми константами их пространственных решеток. Такие вещества называют изоморфными (т. е. имеющими одинаковую форму), а само явление образования одинаковых кристаллов различными по составу веществами — изоморфизмом.

Характерной особенностью изоморфных веществ является их способность совместно выкристаллизовываться из раствора, в котором они находятся, с образованием так называемых смешанных кристаллов. Последние содержат переменные количества взятых веществ, зависящие от того, сколько каждого из них находилось в растворе. Конечно, и другие вещества, совершенно не родственные между собой, могут одновременно выкристаллизовываться из раствора, но в таком случае получаются не смешанные кристаллы, а механическая смесь чистых кристаллов каждого из находящихся в растворе веществ.

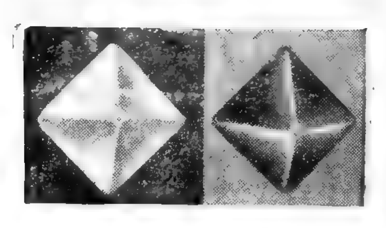


Рис. 44. Изоморфные кристаллы алюминиевых и хромовых квасцов.

Типичным примером изоморфных веществ могут служить различные квасцы — двойные соли серной кислоты, содержащие один одновалентный и один трехвалентный металл.

Если растворить в воде смесь бесцветных алюминиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и окрашенных в интенсивно фиолетовый цвет хромовых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (рис. 44) и оставить раствор кристаллизоваться, то получаются смешанные кристаллы, содержащие оба сорта квасцов и имеющие бледно- или глубоко-пурпурную окраску в зависимости от соотношения количеств тех и других квасцов в растворе. Так как смешанные кристаллы совершенно однородны, хотя и имеют переменный состав, то их называют также твердыми растворами.

Другим примером изоморфных веществ могут служить соли $KClO_4$ и $KMnO_4$, образующие кристаллы ромбической системы с почти одинаковыми соответствующими углами между гранями. Изоморфными являются и многие сернокислые соли некоторых двухвалентных металлов, содержащие одинаковое число молекул кристаллизационной воды, например: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Среди минералов также нередко встречаются изоморфные. Например, свинцовый блеск PbS изоморфен с серебряным блеском Ag_2S; природные кристаллы свинцового блеска часто содержат серебряный блеск, т. е. являются по существу смешанными кристаллами, или твердыми растворами.

Если подвесить на волоске зеленый кристалл сернокислого никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в насыщенном растворе изоморфного с ним сернокислого магния, то кристалл в таком растворе продолжает расти, покрываясь слоем бесцветного $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, совершенно так же, как он рос бы в растворе сернокислого никеля. Рост кристаллов одного вещества в растворе другого является очень характерным свойством изоморфных веществ.

Явление изоморфизма было открыто в 1819 г. немецким химиком Митчерлихом, который заметил, что соли фосфорной и мышьяковой кислот, содержащие одинаковое число молекул кристаллизационной воды, например $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$ и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, обладают почти тождественной кристаллической формой. Митчерлих наблюдал это же явление и в случае других солей одинакового типа и пришел к выводу, что вещества, содержащие одинаковое число атомов в молекуле и сходные в химическом отношении, образуют и одинаковой формы кристаллы.

Открытие изоморфизма сыграло в свое время важную роль в определении атомных весов некоторых элементов. Так как изоморфные вещества, по Митчерлиху, должны содержать одинаковое число атомов в молекуле, то, зная формулу одного вещества, можно определить по ней формулу изоморфного с ним вещества, если состав последнего известен. Например, из того факта, что сернокислый калий K_2SO_4 изоморфен с селеновокислым калием, Митчерлих заключил, что последний имеет формулу K_2SeO_4. Зная процентный состав селеновокислого калия, Митчерлих определил атомный вес селена. На основании изоморфизма солей алюминия с солями окиси железа, формула которой Fe_2O_3, пришли к выводу, что окись алюминия должна иметь формулу Al_2O_3. Исходя из этой формулы и из состава окиси алюминия, установили, что атомный вес алюминия равен двадцати семи.

Сущность изоморфизма и образования смешанных кристаллов заключается в том, что атомы или ионы, имеющие приблизительно одинаковые размеры и одинаковые заряды, могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее устойчивости. Характер решетки в значительной мере зависит от размеров образующих ее ионов. Поэтому не удивительно, что, например, хлористый калий и бромистый калий образуют почти тождественные решетки, поскольку радиусы ионов хлора (1,81 ангстрема) и брома (1,96 ангстрема) довольно близки друг к другу. При растворении хлористого калия и бромистого калия в воде кристаллы их распадаются на отдельные ионы (см. гл. XII). Следовательно, смесь растворов обеих солей содержит ионы K^+, Cl^- и Br^-. Если испарять из такого раствора воду, то в известный момент начинается кристаллизация: ионы снова связываются друг с другом, образуя кристаллы, причем оба отрицательных иона — Cl^- и Br^- одновременно участвуют в построении каждого кристалла. В результате получаются смешанные кристаллы, содержащие ионы хлора и брома (или, что то же самое, хлористый калий и бромистый калий) в количествах, зависящих от их относительного содержания

в растворе. Таким образом, изменяя относительные количества хлористого калия и бромистого калия в растворе, можно осуществить непрерывный переход от кристаллов, состоящих только из хлористого калия, к кристаллам, состоящим только из бромистого калия.

Если радиусы ионов сильно различаются по величине, то такие ионы уже не могут взаимно замещать друг друга в кристаллах. Например, хлористый натрий и хлористый калий, хотя и имеют решетки одного и того же типа и очень сходны в химическом отношении, однако не образуют смешанных кристаллов, так как радиус иона калия (1,33 ангстрема) значительно больше, чем радиус иона натрия (0,98 ангстрема), и константы их решеток совершенно различны. Поэтому хлористый натрий и хлористый калий не являются изоморфными веществами.

Итак, изоморфизм заключается в том, что некоторые химически сходные вещества образуют кристаллы совершенно одинаковой формы. Противоположное явление, когда одно и то же вещество в зависимости от условий кристаллизуется в различных формах, называется полиморфизмом, а обладающие такими свойствами вещества — полиморфными. Каждая кристаллическая форма полиморфного вещества устойчива лишь в определенных пределах температуры и давления.

Хорошим примером полиморфного вещества может служить сера. При медленном затвердевании расплавленной серы получаются длинные игольчатые или призматические кристаллы моноклинической системы. Эти кристаллы, однако, могут длительно существовать только при температуре выше 96 °С, при более низких температурах они постепенно превращаются в кристаллы ромбической системы, из которых и состоит природная сера. В свою очередь ромбические кристаллы при медленном нагреве выше 96 °С переходят в кристаллы моноклинической системы (см. § 113).

Многие соли также могут кристаллизоваться в различных системах. Так, азотнокислый аммоний при обыкновенной температуре образует кристаллы ромбической системы; выше 85 °С эти кристаллы переходят с поглощением тепла в кристаллы одного из классов гексагональной системы, а выше 125 °С — в кристаллы правильной системы.

Явление полиморфизма широко распространено в природе. Например, двуокись титана TiO_2 встречается в виде минералов рутила, брукита и анатаза, различающихся кристаллическим строением; углекислый кальций образует минералы: кальцит — гексагональной системы и арагонит — ромбической системы и т. д.

ГЛАВА VII

РАЗВИТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА. АТОМНОЕ ЯДРО

Все теории строения атомов и химической связи, начиная с теорий Резерфорда и Бора, прямо или косвенно опираются на периодическую систему элементов Менделеева. Однако справедливо и обратное. Факты и закономерности, открытые в процессе экспериментального и теоретического изучения строения атомов, позволили глубже понять сущность периодического закона и периодической системы элементов.

С современной точки зрения в таблице Менделеева дана естественная классификация химических элементов по строению электронных оболочек их атомов. Поэтому, чтобы оценить все огромное значение периодической системы для химии, необходимо более детально рассмотреть электронные структуры всех атомов и определяющее влияние этих структур на химические свойства элементов, установить связь между положением элементов в периодической системе и строением их атомов, выяснить структурные особенности атомов элементов четных и нечетных рядов, ознакомиться с явлением изотопии и с современным определением понятия «химический элемент».

47. Порядковые номера элементов. При изложении теории строения атомов мы уже говорили о зависимости между рентгеновскими спектрами элементов и их порядковыми, или атомными, номерами. Изучение этой зависимости привело к выводу, что порядковый номер, определяемый местом элемента в периодической системе, является важнейшей константой элемента, выражающей число положительных зарядов ядра его атома. При помощи рентгеновских спектров были определены величины ядерных зарядов атомов всех элементов. Результаты этих определений показали, что *в периодической системе элементы расположены строго последовательно в порядке возрастания зарядов ядер их атомов.*

Это открытие давало новое обоснование расположению элементов в периодической системе. Вместе с тем оно устраняло и кажущееся противоречие в системе Менделеева — положение некоторых элементов с бо́льшим атомным весом впереди элементов

с меньшим атомным весом (теллур и иод, аргон и калий, кобальт и никель). Оказалось, что никакого противоречия здесь нет, так как место элемента в системе определяется не его атомным весом, а зарядом атомного ядра. Определение зарядов ядер теллура и иода показало, что заряд первого равен 52, а второго 53, почему теллур, несмотря на больший атомный вес, должен стоять впереди иода. Точно так же заряды ядер аргона и калия, никеля и кобальта полностью отвечают последовательности расположения этих элементов в системе.

Итак, заряд атомного ядра является той основной величиной, от которой зависят свойства элемента и его положение в периодической системе. Поэтому периодический закон Менделеева в настоящее время формулируется следующим образом:

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.

Определение порядковых номеров элементов по рентгеновским спектрам последних имело еще и другое очень важное значение. Оно позволило установить общее число мест в периодической системе между водородом, имеющим порядковый номер 1, и ураном (порядковый номер 92), считавшимся в то время последним членом периодической системы элементов. Когда создавалась теория строения атома, из этих мест оставались незанятыми места: 43, 61, 72, 75, 85 и 87, что указывало на возможность существования еще неоткрытых элементов. И действительно, в 1922 г. был открыт элемент гафний, который занял 72-е место; затем в 1925 г. — элемент рений, занявший 75-е место. Элементы, которые должны занять остальные четыре свободных места таблицы, в природе не найдены, однако эти элементы удалось получить искусственным путем и изучить их химические свойства, несмотря на то, что количества полученных элементов не превышали 10^{-10}— 10^{-14} *г*. Новые элементы получили названия: технеций (№ 43), прометий (№ 61), астат (№ 85) и франций (№ 87). Таким образом, в настоящее время все клетки таблицы периодической системы между водородом и ураном заполнены.

В то же время сама периодическая система не является завершенной, о чем свидетельствует открытие так называемых трансурановых (заурановых) элементов, т. е. элементов, следующих за ураном по величине заряда ядра их атомов. Подробнее об этих элементах будет сказано в § 57.

48. Электронная структура атомов и периодический закон. Закономерности в изменении свойств элементов, наблюдаемые при переходе от элемента к элементу, а также кажущиеся с первого взгляда неправильности в периодической системе (например, различное число элементов в периодах, большое сходство четырнадцати так называемых редкоземельных элементов и др.)

являются следствием изменения строения электронных оболочек атомов. Поэтому прежде чем переходить к дальнейшему изложению, необходимо познакомиться с расположением электронов в атомах всех химических элементов и проследить, пользуясь табл. 6, как идет нарастание электронных слоев и заполнение их электронами с увеличением порядковых номеров элементов.

В гл. IV мы уже говорили о расположении электронов в атомах первых восемнадцати элементов периодической системы, т. е. элементов трех малых периодов. Там же были приведены схемы строения их атомов (рис. 24). Напомним, что заполнение электронных слоев в атомах этих элементов происходит совершенно равномерно с увеличением порядковых номеров: в атоме каждого следующего элемента добавочный электрон становится в наружный слой или, если этот слой уже заполнен, начинает собой новый слой. Таким образом, у восемнадцатого элемента — аргона первый слой *K* содержит два электрона, второй слой *L* — восемь электронов и третий слой *M* — тоже восемь электронов.

Заполнение электронных слоев в атомах элементов больших периодов, как показывают спектроскопические данные, протекает несколько сложнее.

Так как для наружного слоя предельное число электронов равно восьми, то хотя в слое *M* может находиться восемнадцать электронов, у первого элемента четвертого периода — калия (№ 19) появляется новый слой *N* с одним электроном.

В атоме кальция (№ 20) к слою *N* добавляется еще один электрон. На этом заполнение слоя *N* электронами временно приостанавливается.

Начиная с скандия (№ 21), вплоть до меди (№ 29), стоящей в начале второй половины четвертого периода, постепенно заполняется электронами слой *M*, в то время как в наружном слое *N* число электронов сохраняется равным двум, а в атомах хрома и меди даже уменьшается до одного.

Когда слой *M* достроен (так как число электронов в нем достигло предельной величины), происходит равномерное заполнение электронами слоя *N*, пока число электронов в нем не достигнет восьми у инертного газа криптона (№ 36).

Заполнение электронных слоев в атомах элементов пятого периода, начиная с рубидия (№ 37) и кончая инертным газом ксеноном (№ 54), происходит так же, как и в атомах, находящихся в четвертом периоде (см. табл. 6).

Шестой период содержит тридцать два элемента. Следовательно, при переходе от ксенона (№ 54) к инертному газу — радону (№ 86) должно прибавиться тридцать два электрона. Распределение их по слоям происходит таким образом: начиная с цезия (№ 55) идет построение шестого, электронного слоя *P*; следующий за цезием элемент барий (№ 56) имеет в слое *P* два электрона.

Таблица 6

Распределение электронов в атомах химических элементов

Период	Порядковый номер и название элемента	Химический символ	Число электронов в слое						
			K	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*
I	1. Водород . .	H	1						
	2. Гелий . . .	He	2						
II	3. Литий . . .	Li	2	1					
	4. Бериллий .	Be	2	2					
	5. Бор	B	2	3					
	6. Углерод . .	C	2	4					
	7. Азот	N	2	5					
	8. Кислород .	O	2	6					
	9. Фтор	F	2	7					
	10. Неон	Ne	2	8					
III	11. Натрий . .	Na	2	8	1				
	12. Магний . .	Mg	2	8	2				
	13. Алюминий .	Al	2	8	3				
	14. Кремний . .	Si	2	8	4				
	15. Фосфор . .	P	2	8	5				
	16. Сера	S	2	8	6				
	17. Хлор	Cl	2	8	7				
	18. Аргон . . .	Ar	2	8	8				
IV	19. Калий . . .	K	2	8	8	1			
	20. Кальций . .	Ca	2	8	8	2			
	21. Скандий . .	Sc	2	8	8+1	2			
	22. Титан . . .	Ti	2	8	8+2	2			
	23. Ванадий . .	V	2	8	8+3	2			
	24. Хром	Cr	2	8	8+5	1			
	25. Марганец .	Mn	2	8	8+5	2			
	26. Железо . . .	Fe	2	8	8+6	2			
	27. Кобальт . .	Co	2	8	8+7	2			
	28. Никель . .	Ni	2	8	8+8	2			
	29. Медь	Cu	2	8	18	1			
	30. Цинк	Zn	2	8	18	2			
	31. Галлий . . .	Ga	2	8	18	3			
	32. Германий .	Ge	2	8	18	4			
	33. Мышьяк . .	As	2	8	18	5			
	34. Селен	Se	2	8	18	6			
	35. Бром	Br	2	8	18	7			
	36. Криптон . .	Kr	2	8	18	8			

Таблица 6 (продолжение)

Период	Порядковый номер и название элемента	Химический символ	Число электронов в слое						
			K	L	M	N	O	P	Q
V	37. Рубидий	Rb	2	8	18	8	1		
	38. Стронций	Sr	2	8	18	8	2		
	39. Иттрий	Y	2	8	18	8+1	2		
	40. Цирконий	Zr	2	8	18	8+2	2		
	41. Ниобий	Nb	2	8	18	8+4	1		
	42. Молибден	Mo	2	8	18	8+5	1		
	43. Технеций	Tc	2	8	18	8+5	2		
	44. Рутений	Ru	2	8	18	8+7	1		
	45. Родий	Rh	2	8	18	8+8	1		
	46. Палладий	Pd	2	8	18	18	0		
	47. Серебро	Ag	2	8	18	18	1		
	48. Кадмий	Cd	2	8	18	18	2		
	49. Индий	In	2	8	18	18	3		
	50. Олово	Sn	2	8	18	18	4		
	51. Сурьма	Sb	2	8	18	18	5		
	52. Теллур	Te	2	8	18	18	6		
	53. Иод	J	2	8	18	18	7		
	54. Ксенон	Xe	2	8	18	18	8		
VI	55. Цезий	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56. Барий	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57. Лантан	La	2	8	18	18	8+1	2	
	58. Церий	Ce	2	8	18	18+2	8	2	
	59. Празеодим	Pr	2	8	18	18+3	8	2	
	60. Неодим	Nd	2	8	18	18+4	8	2	
	61. Прометий	Pm	2	8	18	18+5	8	2	
	62. Самарий	Sm	2	8	18	18+6	8	2	
	63. Европий	Eu	2	8	18	18+7	8	2	
	64. Гадолиний	Gd	2	8	18	18+7	8+1	2	
	65. Тербий	Tb	2	8	18	18+9	8	2	
	66. Диспрозий	Dy	2	8	18	18+10	8	2	
	67. Гольмий	Ho	2	8	18	18+11	8	2	
	68. Эрбий	Er	2	8	18	18+12	8	2	
	69. Тулий	Tu	2	8	18	18+13	8	2	
	70. Иттербий	Yb	2	8	18	18+14	8	2	
	71. Лютеций	Lu	2	8	18	18+14	8+1	2	
	72. Гафний	Hf	2	8	18	32	8+2	2	
	73. Тантал	Ta	2	8	18	32	8+3	2	
	74. Вольфрам	W	2	8	18	32	8+4	2	
	75. Рений	Re	2	8	18	32	8+5	2	
	76. Осмий	Os	2	8	18	32	8+6	2	
	77. Иридий	Ir	2	8	18	32	8+7	2	
	78. Платина	Pt	2	8	18	32	8+9	1	
	79. Золото	Au	2	8	18	32	18	1	
	80. Ртуть	Hg	2	8	18	32	18	2	
	81. Таллий	Tl	2	8	18	32	18	3	
	82. Свинец	Pb	2	8	18	32	18	4	

Таблица 6 (продолжение)

Период	Порядковый номер и название элемента	Химический символ	Число электронов в слое K	L	M	N	O	P	Q
VI	83. Висмут	Bi	2	8	18	32	18	5	
	84. Полоний	Po	2	8	18	32	18	6	
	85. Астат	At	2	8	18	32	18	7	
	86. Радон	Rn	2	8	18	32	18	8	
VII	87. Франций	Fr	2	8	18	32	18	8	1
	88. Радий	Ra	2	8	18	32	18	8	2
	89. Актиний	Ac	2	8	18	32	18	8+1	2
	90. Торий	Th	2	8	18	32	18	8+2	2
	91. Протактиний	Pa	2	8	18	32	18+2	8+1	2
	92. Уран	U	2	8	18	32	18+3	8+1	2
	93. Нептуний	Np	2	8	18	32	18+5	8	2
	94. Плутоний	Pu	2	8	18	32	18+6	8	2
	95. Америций	Am	2	8	18	32	18+7	8	2
	96. Кюрий	Cm	2	8	18	32	18+7	8+1	2
	97. Берклий	Bk	2	8	18	32	18+9	8	2
	98. Калифорний	Cf	2	8	18	32	18+10	8	2
	99. Эйнштейний	Es	2	8	18	32	18+11	8	2
	100. Фермий	Fm	2	8	18	32	18+12	8	2
	101. Менделевий	Md	2	8	18	32	18+13	8	2
	102. Нобелий	No	2	8	18	32	18+14	8	2
	103.*	—	2	8	18	32	18+14	8+1	2

* Вновь открытый элемент № 103 еще не имеет утвержденного названия. Есть предложение назвать его лоуренсием (Lw), однако это название нельзя считать официально признанным.

На этом, как и в двух предыдущих периодах, построение наружного слоя временно прекращается, и у элемента лантана (№ 57) новый электрон поступает в слой *O*.

За лантаном следуют редкоземельные элементы (лантаниды). В атомах этих элементов число электронов в наружном слое *P* сохраняется таким же, как в атоме бария, но идет достройка слоя *N* до тридцати двух электронов, заканчивающаяся у элемента № 70 — иттербия. После этого, начиная с лютеция (№ 71) и до конца шестого периода, заполнение слоев электронами идет в общем так же, как и в двух предыдущих больших периодах, т. е. сперва заполняется слой *O* до восемнадцати электронов (элемент № 79), затем электроны поступают в слой *P*, пока число их в этом слое не достигнет восьми у инертного газа радона (№ 86).

В седьмом периоде начинается построение нового электронного слоя Q, которое заканчивается у второго члена периода — радия (№ 88). В атоме следующего за ним элемента — актиния новый электрон поступает уже в слой P. После тория идет заполнение электронами глубже лежащего слоя O аналогично тому, как это происходило в шестом периоде в атомах лантанидов.

Таким образом, в каждом периоде идет построение нового электронного слоя, а в больших периодах, кроме того, достройка внутренних слоев. Поэтому *число электронных слоев в атоме равно номеру периода, в котором находится соответствующий элемент* *.

Результатом выяснения строения электронных оболочек атомов явилось некоторое изменение самой структуры периодической системы. В прежних таблицах нулевая группа ставилась перед первой и каждый период начинался с инертного газа, причем водород оставался вне периодов. Но теперь стало ясно, что новый период должен начинаться с того элемента, в атоме которого впервые появляется новый электронный слой в виде одного валентного электрона (водород и щелочные металлы), и заканчиваться тем элементом, в атоме которого этот слой имеет восемь электронов, образующих очень прочную электронную группировку, свойственную инертным газам. Такое естественное разделение элементов на периоды и привело к построению таблицы, приведенной на стр. 78—79. В этой таблице нулевая группа помещена после восьмой **.

Теория строения атомов разрешила также вопрос о положении в периодической системе редкоземельных элементов (№ 58—71), которые ввиду их большого сходства друг с другом нельзя было поместить в различные группы таблицы. Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что атомы этих элементов отличаются друг от друга строением одного из глубже лежащих электронных слоев, в то время как число электронов в наружном слое, от которого главным образом зависят химические свойства элемента, у них одинаково. По этой причине все лантаниды помещены теперь вне общей таблицы, а в клетке для элемента № 57 (лантана) отмечено лишь их положение в периодической системе.

Но основное значение теории заключалось в раскрытии физического смысла периодического закона, который во времена Менделеева был еще неясен. Достаточно взглянуть на таблицу расположения электронов в атомах химических элементов, чтобы убедиться, что с увеличением зарядов атомных ядер постоянно повторяются одни и те же комбинации электронов в наружном

---

* Исключение составляет атом палладия, имеющий всего четыре электронных слоя, так как в слое O нет ни одного электрона.

** Иногда в современных таблицах нулевую группу объединяют с восьмой, рассматривая нулевую группу как главную подгруппу восьмой группы, а элементы собственно восьмой группы — как побочную подгруппу.

слое атома. Таким образом, периодическое изменение свойств химических элементов происходит вследствие периодического возвращения к одним и тем же электронным группировкам.

49. Зависимость свойств элементов от строения их атомов. Теперь установим более точно, в какой зависимости от строения электронных оболочек находятся химические свойства атомов. При этом необходимо учитывать не только число электронов в атомах и их распределение по слоям, но и относительные размеры атомов, о которых дает представление рис. 45.

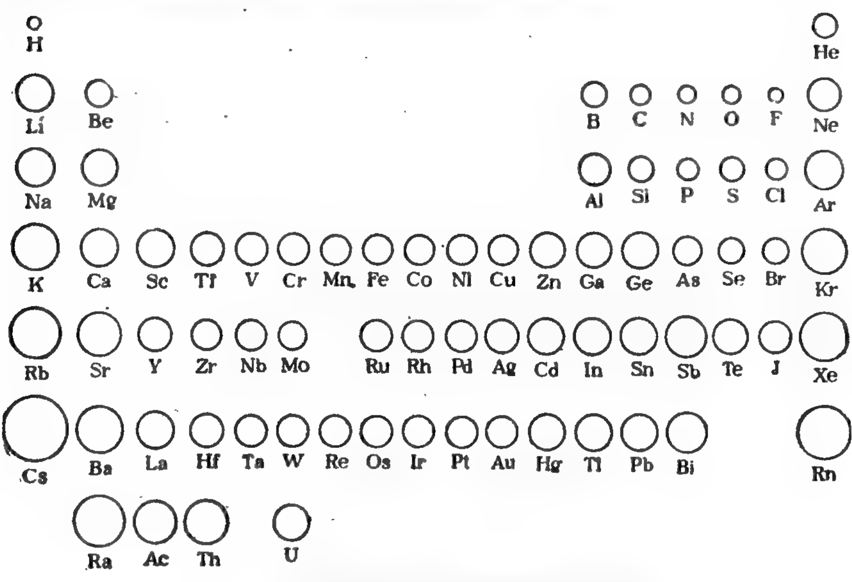


Рис. 45. Относительные размеры атомов.

Рассмотрим вначале изменение свойств в периодах. Как уже отмечалось в § 29, в пределах каждого периода (кроме первого) металлические свойства, наиболее резко выраженные у первого члена периода, при переходе к последующим членам постепенно ослабевают и уступают место металлоидным свойствам: в начале периода стоит типичный металл, в конце — типичный металлоид и за ним инертный газ.

Закономерное изменение свойств элементов в периодах может быть объяснено следующим образом. Как уже указывалось, наиболее характерным свойством металлов с химической точки зрения является способность их атомов легко отдавать внешние электроны и превращаться в положительно заряженные ионы, тогда как металлоиды, наоборот, характеризуются способностью присоединять электроны с образованием отрицательных ионов.

Для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительный ион нужно затратить некоторую энергию, которая называется энергией ионизации.

Энергию ионизации определяют путем бомбардировки атомов, находящихся в электрическом поле, быстро летящими электронами. То наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для ионизации атомов, называется потенциалом ионизации атомов данного элемента и выражается в вольтах *.

Потенциал ионизации имеет наименьшее значение у элементов, начинающих период, т. е. у водорода и щелочных металлов, и наибольшее — у элементов, заканчивающих период, т. е. инертных газов. Величина его может служить мерой большей или меньшей «металличности» элемента: чем меньше потенциал ионизации, чем легче оторвать электрон от атома, тем сильнее должны быть выражены металлические свойства элемента.

Величина потенциала ионизации зависит от трех причин: от величины заряда ядра, от радиуса атома и от особого рода взаимодействия между электронами в электрическом поле ядра, вызванного их волновыми свойствами. Очевидно, что чем больше заряд ядра и чем меньше радиус атома, тем сильнее притягивается электрон к ядру, тем больше потенциал ионизации.

У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к инертному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Следствием этого и является постепенное увеличение потенциала ионизации и ослабление металлических свойств. У инертных газов, хотя радиусы их атомов больше, чем радиусы атомов галогенов, стоящих в том же периоде, потенциалы ионизации больше, чем у галогенов. В этом случае сильно сказывается действие третьего из упомянутых выше факторов — взаимодействия между электронами, вследствие чего внешняя электронная оболочка атома инертного газа имеет особую энергетическую устойчивость и удаление из нее электрона требует значительно большей затраты энергии.

Присоединение электрона к атому металлоида, в результате чего электронная оболочка последнего превращается в устойчивую оболочку атома инертного газа, сопровождается выделением энергии. Величина этой энергии при расчете на один грамм-атом элемента служит мерой так называемого сродства к электрону. Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон. Сродство атомов металлов к электрону равно

* Энергию электрона можно выразить произведением заряда электрона ($\approx 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.) на напряжение поля (вольт). Единица выраженной таким образом энергии называется *электронвольтом* (*эв*); 1 *эв* $\approx 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ *эрг*.

Очевидно, что энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

нулю, потому что атомы металлов неспособны присоединять электроны. У атомов же металлоидов сродство к электрону тем больше, чем ближе к инертному газу стоит металлоид в периодической системе. Поэтому в пределах периода металлоидные свойства усиливаются по мере приближения к концу периода.

Переход от металлических свойств к металлоидным у элементов малых периодов связан также с изменением числа наружных электронов в их атомах, которое равномерно растет, начиная с одного у первого члена периода и доходя до восьми у последнего члена периода. В то же время понижается способность атомов отдавать электроны (проявление металлических свойств) и появляется способность к присоединению электронов (металлоидные свойства).

Опыт показывает, что, начиная с лития, атомы, имеющие в наружном слое небольшое число электронов (меньше четырех), могут только отдавать электроны, но никогда не присоединяют их. Таковы атомы элементов, которые мы называем металлами. Наоборот, атомы с бо́льшим числом наружных электронов, хотя и могут отдавать электроны, но гораздо легче присоединяют их, и тем легче, чем больше электронов уже имеется в наружном слое. Этим свойством обладают атомы металлоидов.

В больших периодах изменение свойств в общем происходит так же, как и в малых, только металлические свойства ослабевают гораздо медленнее. Причина этого лежит в неравномерном росте наружного электронного слоя, так как, начиная с третьего члена периода и вплоть до конца первой его половины, идет пополнение электронами предпоследнего недостроенного слоя, а в атомах лантанидов, находящихся в шестом периоде, заполняется даже не предпоследний, а третий снаружи слой. Поэтому все элементы первой половины периода имеют в наружной оболочке атома не больше двух электронов и характеризуются преобладанием металлических свойств (сродство к электрону равно нулю). Радиусы атомов этих элементов уменьшаются на небольшую величину, а потенциалы ионизации почти не возрастают, вследствие чего и ослабление металлических свойств происходит медленно. Только во второй половине периода число наружных электронов растет так же последовательно, как и в малых периодах, и металлические свойства постепенно сменяются металлоидными. Период заканчивается инертным газом.

Указанные выше соотношения между строением атомов и их химическими свойствами представляют глубокий интерес. Мы видим, что на химические свойства атома оказывают влияние главным образом электроны наружного слоя. Строение предпоследнего слоя влияет на химические свойства значительно меньше. Так, например, элементы больших периодов, в атомах которых идет достройка предпоследнего электронного слоя, сравнительно

мало отличаются друг от друга по своему химическому характеру (например, хром, марганец, железо, кобальт, никель). Но все же по мере заполнения электронами предпоследнего слоя свойства элементов изменяются в определенном направлении. Наконец, почти полное сходство свойств редкоземельных элементов показывает, что изменение числа электронов в третьем снаружи слое атома оказывает лишь ничтожное влияние на его химические свойства. Однако и здесь увеличение числа электронов вызывает постепенное, хотя и небольшое изменение свойств, проявляющееся, например, в понижении силы оснований от элемента № 58 (церия) к элементу № 71 (лютецию).

Как известно, все элементы расположены в таблице так, что они образуют девять вертикальных столбцов (групп). Номер группы соответствует наибольшей положительной валентности (или так называемой валентности по кислороду), которую могут проявлять элементы данной группы. Сопоставляя эту величину с расположением электронов в атомах, нетрудно убедиться, что у всех элементов, стоящих в малых периодах (кроме кислорода и фтора), наибольшая валентность как раз равна числу электронов в наружном слое атома.

Несколько иначе обстоит дело в больших периодах. В атомах элементов, находящихся в малых периодах, число электронов в предпоследнем слое равно двум или восьми. Отдавая наружные электроны, эти атомы превращаются в ионы с устойчивой структурой инертных газов и, естественно, не могут больше терять электроны. В больших же периодах только первые два члена имеют по восемь электронов в предпоследнем слое. В атомах следующих за ними элементов число электронов в предпоследнем слое постепенно растет, пока не достигнет восемнадцати (у первого члена второй половины периода). Но слой из восемнадцати электронов оказывается почти таким же устойчивым, как и слой из восьми электронов. Поэтому атомы, имеющие восемнадцать электронов в предпоследнем слое (например, медь, цинк, галлий и др.), потеряв наружные электроны, тоже превращаются в ионы с устойчивой оболочкой. Таким образом, максимальная валентность атомов второй половины каждого большого периода, имеющих в предпоследнем слое восемнадцать электронов (так же как и валентность атомов с двумя или восемью электронами в предпоследнем слое), равна числу электронов наружного слоя *.

Что же касается остальных элементов больших периодов, содержащих в предпоследнем слое больше восьми, но меньше восемнадцати электронов, то они могут отдавать на образование связей

---

* Исключение составляют медь, серебро и золото, максимальная валентность которых равна двум и трем, хотя наружный слой содержит только один электрон.

с другими элементами, кроме наружных электронов, еще и часть электронов предыдущего слоя, а именно столько, чтобы остающиеся электроны образовали устойчивую восьмиэлектронную оболочку. Например, элемент скандий (№ 21) может отдать всего три электрона, титан — четыре, ванадий — пять и т. д. Общее число отдаваемых электронов и определяет максимальную валентность этих элементов, указываемую номером соответствующей группы *.

Еще задолго до возникновения учения о строении атома было установлено, что между максимальной валентностью элемента по кислороду и его валентностью по водороду существует определенная зависимость: сумма валентностей по кислороду и по водороду всегда оказывается равной восьми.

Эта зависимость очень просто объясняется с точки зрения электронных представлений о валентности. Так как в соединениях с кислородом атомы всех элементов (за исключением фтора) заряжены положительно, а в соединениях с водородом — отрицательно, то валентность по кислороду есть не что иное, как положительная валентность, обусловленная потерей или смещением валентных электронов; наоборот, валентность по водороду есть отрицательная валентность, которую атом проявляет, присоединяя к наружному слою недостающее до восьми число электронов. Понятно, что сумма этих двух валентностей должна равняться восьми.

Нужно, однако, заметить, что это правило распространяется только на металлоиды, образующие газообразные соединения с водородом.

Некоторые металлы тоже образуют соединения с водородом, но не газообразные, а твердые. В соединениях такого типа металл заряжен положительно, а водород отрицательно. В этом случае валентность по водороду является положительной валентностью и, конечно, одинакова с валентностью того же металла по кислороду.

Как уже указывалось в § 29, каждая группа периодической системы, начиная с четвертого горизонтального ряда, делится на две подгруппы: четную, составленную из элементов, у которых преобладают металлические свойства, и нечетную, образованную элементами, у которых металлические свойства ослаблены или преобладают металлоидные свойства.

Различие в свойствах элементов четных и нечетных подгрупп непосредственно вытекает из строения их атомов. В то время как в наружном слое атомов элементов четных подгрупп никогда не бывает больше двух электронов, в атомах элементов нечетных подгрупп число наружных электронов может доходить до семи. Поэтому *элементы четных подгрупп не присоединяют электроны, что характеризует их как металлы.*

* Это положение не распространяется на элементы восьмой группы.

Нечетные подгруппы тоже содержат металлы, но главным образом состоят из элементов, легко присоединяющих электроны, т. е. металлоидов.

Усиление металлических свойств с увеличением порядкового номера у элементов главных подгрупп тоже легко объясняется строением их атомов. Хотя с увеличением порядкового номера заряд ядра и увеличивается, но одновременно возрастает число электронных слоев в атоме и их отталкивающее действие на наружные электроны. Значительно увеличиваются также радиусы атомов, вследствие чего потенциалы ионизации, а следовательно, и металлоидные свойства элементов уменьшаются.

50. Радиоактивные элементы и их распад. Рассматривая периодическую систему, мы до сих пор оставляли в стороне радиоактивные элементы и их положение в системе. Чтобы осветить этот вопрос, необходимо остановиться на явлениях радиоактивности более подробно, чем это было сделано в гл. IV.

После обнаружения в 1896 г. радиоактивности урана и открытия в 1898 г. радия было установлено, что радиоактивными являются также торий, полоний, актиний и ряд других элементов. Радиоактивные элементы обладают всеми свойствами обыкновенных химических элементов: они имеют совершенно определенные атомные веса, образуют химические соединения, соответствующие их положению в периодической системе, и дают характерные спектры. Но кроме этих общих всем элементам свойств, они обладают еще специфической способностью длительно излучать энергию *.

Атомы радиоактивных элементов неустойчивы и постепенно разрушаются, образуя новые атомы, новые химические элементы, отличные по своим свойствам от материнских элементов (например, при распаде атомов металла радия получаются инертные газы — радон и гелий). Распад атомов сопровождается выбрасыванием α- или β-частиц (соответственно α- или β-распад), количество которых соответствует числу распадающихся атомов. Иногда α-распаду (и, как правило, всегда β-распаду) сопутствует испускание γ-лучей. Оно обусловлено переходом ядер вновь образовавшихся элементов из возбужденного в нормальное состояние.

Длительное излучение энергии радиоактивными веществами, на первый взгляд, противоречит закону сохранения энергии. В действительности же такого противоречия нет, поскольку источ-

* Напомним, что лучи, испускаемые радиоактивными элементами, подразделяются на три группы: α-лучи, β-лучи и γ-лучи. α-Лучи представляют собой поток ионов гелия, несущих по два положительных заряда, β-лучи являются потоком электронов, γ-лучи не несут никакого заряда; они, подобно рентгеновским лучам, представляют собой электромагнитные колебания, распространяющиеся со скоростью света.

ником излучаемой энергии является внутренняя энергия атомов, уменьшающаяся при их превращении в новые атомы.

Изменение энергии, сопровождающее распад атомов радиоактивных элементов, гораздо больше, чем изменение энергии при обычных химических реакциях. Подсчитано, например, что при полном распаде 1 *г* радия выделяется $3{,}7 \cdot 10^6$ *ккал*, т. е. приблизительно в 500 тысяч раз больше, чем при сгорании 1 *г* угля. Радиоактивный распад практически не зависит от температуры и протекает как при самых низких, так и при самых высоких температурах.

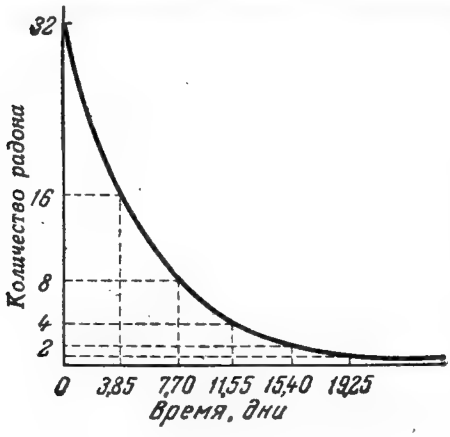


Рис. 46. Скорость распада радона.

Скорость, с которой распадаются радиоактивные элементы, весьма различна. Она характеризуется так называемой **радиоактивной постоянной**, показывающей, какая часть общего числа атомов радиоактивного элемента распадается в 1 *сек*. Чем больше радиоактивная постоянная, тем быстрее распадается элемент.

Скорость радиоактивного распада не остается неизменной во все время распада. Изучение этого процесса показало, что *количество распадающихся атомов радиоактивного элемента в каждый данный момент пропорционально количеству находящихся налицо атомов*. Другими словами, всегда распадается одна и та же часть наличного числа атомов. Отсюда следует, что если в течение некоторого времени разложилась половина имевшегося радиоактивного элемента, то в следующий такой же промежуток времени разложится половина остатка, т. е. вдвое меньше, еще в следующий — вдвое меньше, чем в предыдущий, и т. д.

Наблюдая, например, за изменением количества радона, установили, что через 3,85 дня остается половина первоначального количества, еще через 3,85 дня только $^1/_4$, затем $^1/_8$ и т. д.

Скорость распада радона графически показана на рис. 46, где на горизонтальной оси отложено время, а на вертикальной — количество радона.

Промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента, называется **периодом полураспада**. Эта величина характеризует продолжительность жизни элемента. Для различных радиоактивных элементов она колеблется в колоссальных пределах — от

долей секунды до миллиардов лет. В частности, период полураспада радия равен 1620 годам, т. е. определенное количество радия, сколько бы его ни было, уменьшается вдвое за 1620 лет.

51. Строение атомных ядер. Встречающиеся в природе элементы, обладающие радиоактивностью, являются (за очень небольшими исключениями) тяжелыми элементами и расположены в таблице Менделеева в самом ее конце. У легких элементов радиоактивность, как правило, не наблюдается. Для объяснения этого рассмотрим, хотя бы кратко, строение атомных ядер.

Впервые сложность атомных ядер обнаружилась в явлениях радиоактивности. Все радиоактивные превращения свидетельствовали о том, что ядра наиболее тяжелых атомов являются сложными образованиями, которые самопроизвольно разлагаются с выделением ядер гелия и электронов. Естественно было предположить, что ядра нерадиоактивных элементов также имеют сложное строение. Наиболее радикальный способ проверить это предположение состоял бы в том, чтобы искусственно вызвать разрушение ядра и исследовать образующиеся при этом новые частицы. Но ядра нерадиоактивных элементов чрезвычайно устойчивы; никакие обычно применяемые воздействия не оказывают на них влияния.

Положение казалось безнадежным. Однако уже вскоре благодаря остроумной идее Резерфорда в этой области были достигнуты большие успехи. Для разрушения ядер Резерфорд воспользовался той огромной кинетической энергией, которой обладают летящие α-частицы или, как их иногда называют, *гелионы*. В 1919 г. появилась его работа, сообщающая о результатах опытов с азотом. Подвергая атомы азота бомбардировке α-частицами, вылетающими из радия C, Резерфорду удалось разрушить ядра азота и выбить из них ядра водорода. Эти простейшие из атомных ядер Резерфорд назвал *протонами*. Таким образом, было осуществлено, как тогда писали, искусственное разложение атома; точнее говоря, были получены первые указания на то, что в состав ядер входят протоны.

Последующими опытами Резерфорда и других исследователей было установлено, что протоны могут быть выбиты из ядер всех легких элементов вплоть до иода. Оказалось также, что наряду с протонами всегда образуются новые ядра. Так, например, изучение процесса столкновения α-частицы с ядром азота показало, что после столкновения получаются две новые частицы — протон и ядро с массой 17 (изотоп кислорода).

Схематически этот процесс можно изобразить уравнением *:

$$_{7}N^{14} + {_2}He^{4} = {_1}H^{1} + {_8}O^{17}$$

* Согласно принятому обозначению число, стоящее вверху справа от символа элемента, указывает массу ядра, а стоящее внизу слева — порядковый номер, т. е. заряд ядра.

Подобное же преобразование ядер удалось наблюдать и у других элементов.

Работы Резерфорда и изучение продуктов распада радиоактивных элементов привели к предположению, что в состав атомных ядер входят α-частицы, т. е. ядра гелия, протоны и, наконец, электроны. Но так как ядро гелия в свою очередь можно представить составленным из четырех протонов, то невольно напрашивался вывод, что ядра атомов построены из протонов и электронов.

Вначале разрушение ядер производилось исключительно путем их бомбардировки α-частицами, вылетающими из радиоактивных веществ. Принимая во внимание малые количества этих веществ, имевшихся в распоряжении исследователей, и ничтожный процент попадания α-частицы в ядро, легко понять, что коэффициент полезного действия такой бомбардировки был чрезвычайно мал. Развитие работ в области изучения ядерных реакций потребовало создания специальных установок, позволяющих получать мощные потоки заряженных частиц.

Первые установки, служащие для этой цели, были созданы в начале тридцатых годов нашего века. Вместо α-частиц в них был применен мощный поток протонов, получаемый из обыкновенного водорода в пустотной разрядной трубке под действием высокого напряжения, достигавшего нескольких миллионов вольт. В конце трубки помещались бомбардируемые вещества. При таких условиях протоны приобретали очень большую скорость и оказались способными действовать на ядра многих элементов, вызывая их разрушение.

Первым элементом, подвергшимся бомбардировке, был литий. Результатом расщепления ядра лития является выделение огромного количества энергии, значительно превышающего энергию летящего протона, и преобразование этого ядра вместе с поглощенным им протоном в два ядра гелия:

$$_3Li^7 + {_1H^1} = {_2He^4} + {_2He^4}$$

В большинстве других случаев также наблюдался распад ядер с выделением ядер гелия.

Новый метод обстрела атомных ядер быстро летящими протонами открыл широкие перспективы для изучения строения атомного ядра. Огромным его преимуществом явилась возможность регулировать скорость протонов, собирать их в узкий пучок и направлять по желанию в то или иное место.

Использование электростатических установок представляло по сравнению с использованием радиоактивных источников значительный шаг вперед, однако было связано с рядом трудностей и неудобств. Поэтому в дальнейшем для получения потоков быстрых частиц были использованы так называемые ц и к л о т р о н ы — установки, основанные на многократном ускорении частиц переменным электрическим полем.

Циклотроны представляют собой очень большие сооружения. Так, например, масса магнита в одном из циклотронов составляет 4000 *т*. Все же они значительно меньше электростатических установок.

Дальнейшее развитие атомной физики потребовало создания более мощных ускорителей частиц, чем циклотрон, возможности которого оказались исчерпанными. В СССР и за рубежом был создан ряд новых типов «сверхускорителей». К числу их относится и действующий в Советском Союзе с и н х р о ф а з о т р о н, рассчитанный на придание частицам энергии, равной 10 млрд. *эв* (10 *Гэв*).

Представление о строении атомных ядер из протонов и электронов продержалось в науке более 10 лет, хотя и содержало ряд

существенных противоречий. Но затем были сделаны новые открытия, которые коренным образом изменили это представление. В 1930 г. Бот и Беккер заметили, что при бомбардировке атомов бериллия α-частицами эти атомы испускают новые лучи, обладающие огромной проницающей способностью: слой свинца в 3 *см* поглощает их лишь наполовину. Возникновение этих лучей наблюдали также Ирен Кюри и ее муж Фредерик Жолио-Кюри, * которые, кроме того, обнаружили, что, проходя сквозь вещества, содержащие водород (воду, парафин и др.), открытые Ботом и Беккером лучи выбивают из этих веществ весьма быстрые протоны.

Природа этих лучей была установлена в 1932 г. Оказалось, что они представляют собой поток новых, электрически нейтральных частиц, с огромной скоростью вырывающихся из ядер бериллия и обладающих массой, почти равной массе протона. Эти частицы получили название **нейтронов**. Нейтрон обозначают буквой *«n»*.

Процесс, приводящий к испусканию нейтронов атомами бериллия, заключается в том, что α-частицы поглощаются ядром бериллия (изотоп 9) и в то же время из ядра вылетает один нейтрон, вследствие чего оно превращается в ядро углерода:

$$ {}_4Be^9 + {}_2He^4 = {}_0n^1 + {}_6C^{12} $$

При дальнейших исследованиях оказалось, что нейтроны образуются также при бомбардировке α-частицами атомов лития, бора, фтора, алюминия и других элементов.

Огромная проницающая способность нейтронов объясняется тем, что эти частицы не заряжены. Поэтому, пролетая сквозь атомы, они не взаимодействуют с их ядрами и не задерживаются в своем движении, если только не сталкиваются с ядрами непосредственно.

Почти одновременно с нейтронами были открыты частицы с массой, равной массе электрона, но несущие положительный электрический заряд — **позитроны**.

Существование позитронов впервые обнаружилось при изучении так называемых космических лучей, открытых еще в 1911 г. Эти лучи попадают в атмосферу земли из мирового пространства и обладают огромной энергией, вследствие чего их проницающая способность чрезвычайно велика. Природа космических лучей до сих пор твердо не установлена. По-видимому, они представляют собой электромагнитные волны, подобные γ-лучам радиоактивных веществ, но содержат также быстро летящие частицы.

В 1920 г. академик Д. В. Скобельцын, работая с камерой Вильсона, заметил появление в ней следов, оставленных какими-то заряженными частицами, хотя никакое излучение извне не впускалось в камеру. Возникновение

---

* Жолио-Кюри Фредерик (1900—1958), ученик крупнейшего французского физика Поля Ланжевена и сотрудник Марии Кюри-Склодовской, в лаборатории которой Жолио-Кюри вместе со своей женой Ирен Кюри, дочерью Марии Кюри-Склодовской, открыл явление искусственной радиоактивности (см. § 56). За это открытие ему и Ирен Кюри была присуждена Нобелевская премия.

этих частиц можно было объяснить только воздействием на камеру космических лучей. Такое же явление наблюдал в 1932 г. американский физик Андерсен, который, изучая отклонение частиц в магнитном поле, пришел к заключению, что бо́льшая часть частиц представляет собой электроны, но среди них имеются также положительно заряженные частицы с массой, равной массе электрона. Вскоре было установлено, что позитроны появляются также при действии γ-лучей на многие тяжелые металлы и могут испускаться некоторыми легкими металлами под действием α-частиц. Позитрон обозначают символом e^+.

Отличительной особенностью позитрона является очень малая продолжительность его жизни, равная в среднем 10^{-7} *сек*. Позитрон не может длительно существовать в материальной среде, так как, сталкиваясь с электроном (в оболочке какого-либо атома), он сейчас же соединяется с ним, образуя два фотона γ-лучей:

$$e^+ + e^- = 2h\nu$$

Процесс превращения пары позитрон — электрон в фотон часто очень неудачно называют «аннигиляцией» (от латинского nihil — ничто). Этот термин может натолкнуть на мысль, что при столкновении позитрона с электроном материя уничтожается. В действительности, конечно, никакого уничтожения материи здесь нет, так как вместо позитрона и электрона появляется определенное количество фотонов, которые имеют массу, равную массе «исчезнувших» позитрона и электрона. Таким образом, аннигиляция представляет собой лишь переход материи из одной ее формы (позитрон и электрон) в другую (фотон).

Известен и обратный процесс — «рождение» пары позитрон — электрон, наблюдаемый в камере Вильсона при впускании в нее очень жестких γ-лучей.

Как только выяснилось существование нейтронов, было предложено совершенно новое представление о строении ядра, впервые высказанное и обоснованное советским физиком Д. Д. Иваненко в 1932 г. Согласно этому представлению, *ядро состоит из протонов и нейтронов,* электроны же совсем не входят в состав ядра. Соотношение между числом протонов и нейтронов в ядре выражается очень просто. Масса ядра равняется сумме масс протонов и нейтронов. Целое число, выражающее (приближенно) массу ядра в обычных единицах атомного веса, называется массовым числом атома (ядра). Так как и протон и нейтрон имеют массу, очень близкую к единице, то массовое число указывает общее число протонов и нейтронов в ядре. Но число протонов, очевидно, равно числу положительных зарядов ядра, т. е. порядковому номеру элемента; следовательно, число нейтронов равняется разности между массовым числом и порядковым номером элемента.

Обозначив массовое число атома через A, заряд ядра через Z и число нейтронов через N, получим равенство:

$$A = Z + N$$

число протонов равно Z, а число нейтронов $A - Z$.

Между образующими ядро частицами действуют два вида сил: с одной стороны, обыкновенные кулоновские силы отталкивания между положительно заряженными протонами, с другой — особые силы притяжения между всеми частицами, действующие только

на очень малых расстояниях и получившие название ядерных сил. Существование последних подтверждается опытами по рассеянию пучка нейтронов в водороде, показывающими, что при малых расстояниях, порядка ядерных, возникает сильное притяжение протонов к протонам, нейтронов к нейтронам и протонов к нейтронам. Ядерные силы притяжения значительно превышают силы отталкивания, вызываемые присутствием одноименных зарядов, и обеспечивают как устойчивость, так и самую возможность существования протонно-нейтронных ядер.

Однако не всякое сочетание протонов с нейтронами устойчиво. Ядра атомов более легких элементов устойчивы, когда число нейтронов примерно равно числу протонов. По мере увеличения массы ядра относительное число нейтронов, необходимых для его устойчивости, растет, достигая в последних рядах периодической системы значительного перевеса над протонами. Так, у висмута (ат. вес 209) на 83 протона приходится уже 126 нейтронов, ядра более тяжелых элементов вообще неустойчивы.

В настоящее время протонно-нейтронная теория ядра является общепринятой, причем протон и нейтрон рассматриваются теперь как две независимые элементарные частицы (т. е. не состоящие из более мелких частиц) или, лучше сказать, как два состояния одной и той же частицы; поэтому они могут при известных условиях превращаться одна в другую, «рождая» одновременно позитрон или электрон:

$$\text{протон} \rightarrow \text{нейтрон} + \text{позитрон}$$

$$\text{нейтрон} \rightarrow \text{протон} + \text{электрон}$$

В частности, такое «рождение» электрона имеет место при радиоактивном β-распаде. Выбрасывание электронов радиоактивными элементами можно объяснить тем, что один из нейтронов, входящих в состав ядра, превращается в протон; возникающий при этом электрон вылетает наружу, а заряд ядра увеличивается на единицу. Ввиду взаимопревращаемости протона и нейтрона их часто объединяют под общим названием «нуклона» (от латинского nucleus — ядро).

52. Энергия связи атомных ядер. Дефект массы. Говоря выше о числе протонов и нейтронов в ядре, мы установили, что масса ядра атома равняется сумме масс протонов и нейтронов, образующих ядро. При этом мы исходили из предположения, что масса ядра всегда выражается целым числом, а массы протона и нейтрона приняли равными единице. В действительности это верно лишь приблизительно; массы отдельных изотопов в большинстве случаев несколько отклоняются от целых чисел. Кроме того, и массы протона и нейтрона не равны единице. Если же, приняв во внимание точные величины масс протона и нейтрона, подсчи-

тать, чему должны равняться массы различных ядер, то получается некоторое расхождение с величинами, найденными экспериментальным путем.

Вычислим, например, массу ядра гелия, состоящего из двух протонов и двух нейтронов. Согласно наиболее точным современным определениям, масса нейтрона равна 1,0089, а масса протона — 1,0076 углеродной единицы. Сумма масс протонов и нейтронов, образующих ядро гелия, равна:

$$2 \cdot 1{,}0076 + 2 \cdot 1{,}0089 = 4{,}033$$

тогда как в действительности масса ядра гелия равна 4,0026, т. е. на 0,03 углеродной единицы меньше.

Аналогичные результаты получаются при подсчете масс других ядер. Оказывается, что масса ядра всегда меньше массы всех составляющих ядро частиц, т. е. всех протонов и нейтронов, рассматриваемых отделенными друг от друга. Это явление получило название **дефекта массы**.

Чем же объяснить потерю массы при образовании атомных ядер? Современная физика дает на это следующий ответ. Согласно теории относительности, созданной Эйнштейном *, существует связь между массой и энергией, выражаемая уравнением:

$$E = mc^2$$

где E — энергия, *эрг*; m — масса, *г*; c — скорость света, *см/сек* ($3 \cdot 10^{10}$).

Из уравнения следует, что каждому изменению массы должно отвечать и соответствующее изменение энергии. Если при образовании атомных ядер происходит заметное изменение массы, это значит, что одновременно выделяется огромное количество энергии.

Дефект массы при образовании ядра гелия составляет 0,03 углеродной единицы, а при образовании 1 грамм-атома гелия — 0,03 *г*. Согласно приведенному выше уравнению это соответствует выделению $0{,}03 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ *эрг*, или $6{,}5 \cdot 10^{8}$ *ккал* энергии. Чтобы составить себе представление о колоссальной величине этой энергии, достаточно указать, что она примерно равна той энергии, которую может дать в течение часа электростанция, равная по мощности Днепрогэсу.

Величина энергии, выделяющейся при образовании данного ядра из протонов и нейтронов, называется **энергией связи ядра** и характеризует его устойчивость: чем больше величина выделившейся энергии, тем устойчивее ядро.

Энергия связи ядра гелия равна 28 *Мэв* (млн. *эв*).

* **Эйнштейн Альберт** (1879—1955), крупнейший ученый нашего века, труды которого произвели революцию во взглядах на основные физические проблемы современности. Создатель теории относительности, одним из следствий которой явилось установление эквивалентности массы и энергии.

Если, вычислив энергию связи ядра, разделить ее на общее число частиц (протонов и нейтронов), составляющих ядро, то мы узнаем энергию, приходящуюся в ядре на одну частицу.

Такие расчеты, произведенные в отношении всех ядер, обнаружили замечательный факт: энергия связи, приходящаяся в ядре на одну частицу, приблизительно одинакова для всех ядер и равна 7—8 *Мэв*. Таким образом, каждая частица увеличивает энергию связи ядра на одну и ту же величину. Следовательно, как протон, так и нейтрон связаны в ядре одинаково прочно, т. е. ядерные силы проявляются одинаково как по отношению к протону, так и по отношению к нейтрону.

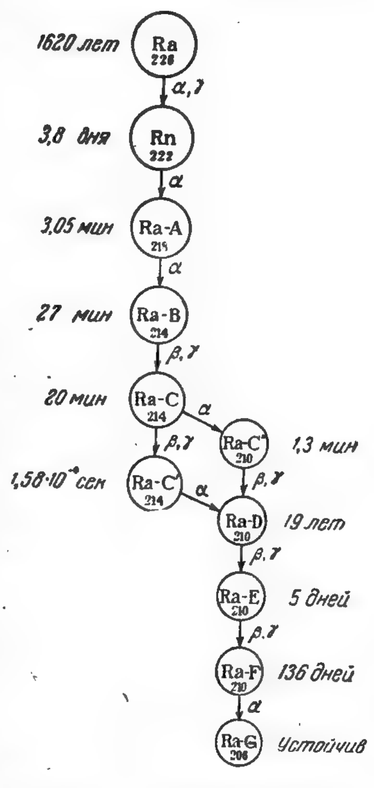


Рис. 47. Схема превращений радия.

53. Радиоактивные ряды. Неустойчивость ядер атомов наиболее тяжелых элементов обусловливает их самопроизвольный распад, т. е. является причиной радиоактивности этих элементов. Следовательно, один такой элемент путем распада может превратиться в другой. Если этот второй элемент радиоактивен, то, распадаясь, он превращается в третий элемент, и так далее до тех пор, пока не получится элемент, не способный разрушаться. Ряд элементов, образующихся подобным образом один из другого, называется р а д и о а к т и в н ы м р я д о м. Примером могут служить элементы, являющиеся продуктами превращения радия. Как известно, при распаде радия получается радон — радиоактивный элемент, который в свою очередь распадается с образованием радия А. Последний тоже радиоактивен и, подвергаясь дальнейшему распаду, образует один за другим ряд новых радиоактивных элементов — радий В, радий С и т. д. Конечным продуктом распада является радий G, представляющий собой вполне устойчивый элемент, по химическим свойствам тождественный с обыкновенным свинцом.

Весь процесс последовательных превращений радия схематически представлен на рис. 47, где указаны атомные веса элементов, периоды их полураспада и испускаемые при каждом превращении лучи.

Кроме радия, подобным же образом распадаются уран, торий и актиний, обладающие радиоактивными свойствами. Изучение этих превращений показало, что сам радий является лишь промежуточным звеном в длинной цепи продуктов превращения урана, из которого он образуется согласно схеме, изображенной на рис. 48.

Долгое время были известны три ряда природных радиоактивных элементов; первый начинается с урана, ат. вес 238; второй — с тория, ат. вес 232; третий — с изотопа урана — актино-урана, ат. вес 235. Эти три ряда получили название рядов распада урана, тория и актиния: первые два — по начальным членам ряда, а третий — по стоящему в ряду элементу актинию. Конечным продук-

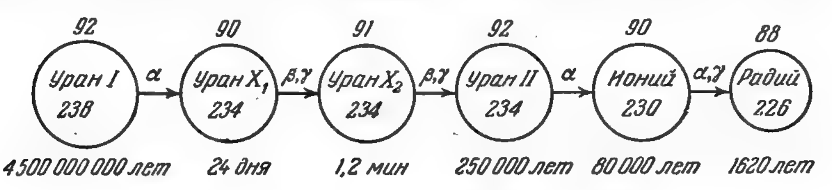


Рис. 48. Схема превращений урана в радий.

том превращений во всех трех рядах является свинец. Впоследствии был открыт четвертый радиоактивный ряд, начинающийся с искусственно получаемого элемента нептуния и заканчивающийся висмутом.

Присутствие в урановых рудах свинца позволяет сделать интересный вывод относительно возраста нашей планеты. Зная периоды полураспада радиоактивных элементов в ряду урана, нетрудно подсчитать, сколько времени нужно для превращения определенной части урана в свинец. Содержание свинца в урановых рудах составляет в среднем 20%. Подсчитывая отсюда время его образования из руды, получим 1500 млн. лет. Но так как сама урановая руда не может быть старше земной коры, то это же число показывает наименьший возраст земли.

54. Закон смещения. Изотопы. Посмотрим теперь, как изменяются свойства элементов при радиоактивных превращениях в зависимости от выбрасываемых ими частиц. Здесь наблюдается очень простая закономерность, известная под названием **закона смещения**.

Элемент, образовавшийся из другого элемента при испускании α-лучей, занимает в периодической системе место на две группы влево от исходного элемента, а элемент, образующийся при β-излучении, смещается на одну группу вправо от исходного элемента.

Закон смещения непосредственно вытекает из теории атомного распада: с потерей α-частицы заряд ядра уменьшается на две единицы, а следовательно, и порядковый номер уменьшается на два, вследствие чего элемент передвигается в периодической системе

на две клетки влево (например, радий стоит во второй группе, а образующийся из него радон — в нулевой группе). Наоборот, выделение β-частиц увеличивает заряд ядра на единицу, и элемент передвигается на одну клетку вправо *.

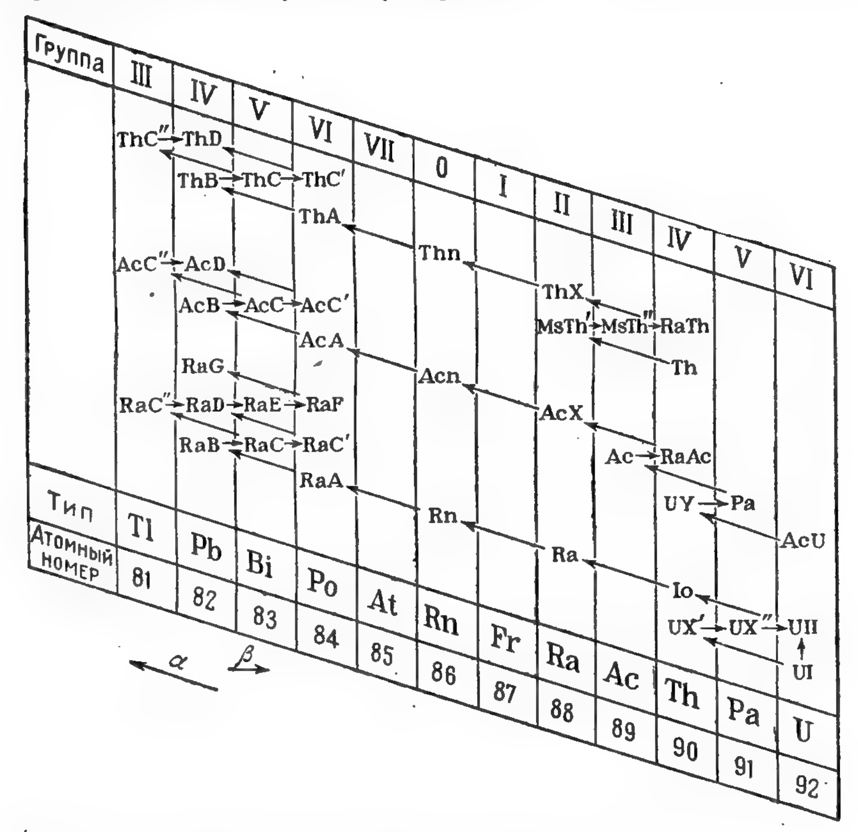


Рис. 49. Смещение радиоактивных элементов в периодической системе.

Наглядной иллюстрацией закона смещения может служить табличка, изображенная на рис. 49, в которой показано последовательное смещение радиоактивных элементов, образующихся при распаде урана, тория и актиния, из группы в группу периодической системы.

---

* Так как при радиоактивных превращениях образуются новые нейтральные атомы (а не ионы), то понятно, что выбрасывание ядром радиоактивного элемента α-частицы должно сопровождаться одновременным уходом из наружной оболочки атома двух электронов, а выбрасывание β-частицы — присоединением к наружной оболочке одного электрона.

Рассматривая радиоактивные ряды, представленные на рис. 49, можно заметить, что разные атомы (например, RaB, RaD и RaC или Io и Th) имеют один и тот же порядковый номер, т. е. попадают в одну клетку периодической системы элементов. Например, клетку свинца (№ 82) занимают семь различных атомов. Но мы знаем, что в одной клетке может находиться только один элемент. Отсюда следует, что *все атомы, находящиеся в одной клетке периодической системы элементов, являются атомами одного и того же элемента* (например, RaB, RaD, RaC и др. являются атомами свинца). Химические свойства таких атомов должны быть тождественны; это было установлено экспериментально. Так, например, ионий, один из продуктов распада урана, оказался химически неотличим от тория, радий B — от радия D и радия G и т. д. Различаются указанные атомы своими массами (атомными весами).

Атомы, обладающие тождественными химическими свойствами, но различными атомными весами, получили название **изотопов** *. Очевидно, ядра различных изотопов имеют одинаковый заряд, т. е. содержат одно и то же число протонов, но число нейтронов в них будет различно. Так, ядра изотопов свинца — радия B (массовое число 214) и радия D (массовое число 210) содержат каждое 82 протона, но число нейтронов в ядре радия B составляет 214—82 = 132, а в ядре радия D — 210—82 = 128. Таким образом, элемент представляет совокупность различных изотопов.

Теория атомного распада не только определяет положение продуктов распада в периодической системе, но и дает возможность вычислять их атомные веса. В самом деле, при выбрасывании из ядра α-частицы масса ядра, а стало быть, и атомный вес уменьшаются на четыре единицы, тогда как выбрасывание β-частиц ввиду их ничтожной массы практически не изменяет массу всего атома. Таким образом, атомный вес элемента, образовавшегося при α-излучении, на четыре единицы меньше, чем исходного элемента; атомный же вес элемента, получающегося при β-излучении, практически остается таким же, как и атомный вес исходного элемента.

Если атом потеряет две β-частицы, а затем одну α-частицу, то заряд ядра (а следовательно, и все свойства элемента) не изменится, но атомный вес уменьшится на четыре единицы и, таким образом, получится изотоп первого элемента. Так, например, из радия D (№ 82), согласно схеме, приведенной на рис. 47 (см. стр. 167), получается изотопный с ним радий G или свинец (№ 82).

Установление понятия изотопии позволило включить все радиоактивные элементы в периодическую систему. Радиоактивные изотопы составляют десять плеяд, расположенных в двух последних рядах таблицы Менделеева. Распределение плеяд по группам периодической системы показано в табличке на рис. 49. Семь плеяд со-

---

* От греческих слов «изос» — одинаковый и «топос» — место.

стоят исключительно из радиоактивных изотопов, в трех остальных (плеяды Tl, Pb и Bi) имеется по одному нерадиоактивному изотопу. Типичными изотопами плеяд считаются изотопы с наибольшей продолжительностью жизни, или устойчивые изотопы, указанные внизу таблички. Все члены плеяды имеют один и тот же заряд ядра и одинаковые химические свойства, отличаясь друг от друга только атомным весом и радиоактивностью. Наибольшее число изотопов содержат плеяды свинца и полония.

55. Изотопы нерадиоактивных элементов. Как мы уже говорили, конечным продуктом распада урана и тория является свинец. Но свинец, образующийся из урана, должен иметь атомный вес 206, а свинец из тория 208. Между тем атомный вес обыкновенного свинца 207,19. Это обстоятельство побудило исследовать свинец, постоянно содержащийся в урановых и ториевых рудах. После многократных и тщательных определений атомного веса уранового свинца было, наконец, установлено, что его атомный вес 206,1; атомный вес ториевого свинца оказался равным 207,97. Таким образом, оба изотопа свинца были найдены в природе. По всем химическим свойствам, кроме атомного веса, они совершенно тождественны с обыкновенным свинцом и между собой. Обыкновенный же свинец представляет в основном смесь двух указанных выше изотопов.

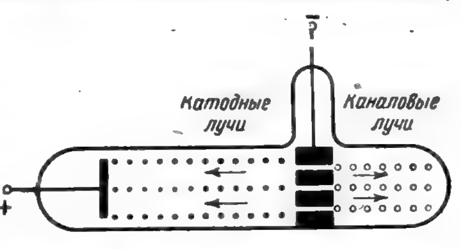


Рис. 50. Трубка для получения каналовых лучей.

После открытия изотопов свинца естественно возникла мысль, не являются ли и другие элементы плеядами изотопов. Окончательное разрешение этот вопрос получил в 1922 г., когда английский физик Астон разработал своеобразный метод определения атомных весов, основанный на анализе к а н а л о в ы х лучей.

Каналовые лучи возникают в катодной трубке, если катод ее помещается посредине и снабжен отверстиями («каналами»). При пропускании тока из этих отверстий выходят пучки невидимых лучей, направленных в сторону, противоположную катодным лучам (рис. 50), и состоящих из положительно заряженных частиц. Частицы каналовых лучей представляют собой не что иное, как потерявшие один или несколько электронов атомы или молекулы тех веществ, из которых состоит газ в трубке.

Воспользовавшись свойством каналовых лучей отклоняться в магнитном и электрическом полях, Астон сконструировал прибор, позволяющий определять присутствие изотопов в различных простых веществах. Этот прибор получил название м а с с п е к т р о г р а ф а.

Схема масс-спектрографа изображена на рис. 51. Каналовые лучи проходят сквозь две узкие параллельные щели A_1 и A_2 и в виде тонкого пучка попадают в электрическое поле между двумя пластинками конденсатора $Б_1$ и $Б_2$. Здесь лучи расходятся, так как положительно заряженные частицы в зависимости от их массы, заряда и скорости различно отклоняются заряженными пластинками конденсатора. Часть развернутого пучка выделяется щелью B и попадает в магнитное поле, направление которого таково, что пучок делается сходящимся. Если все частицы имеют одинаковую массу и заряд и различаются только скоростью, то сходящиеся лучи образуют на фотографической пластинке $Г$ отчетливую черную линию, если же в пучке

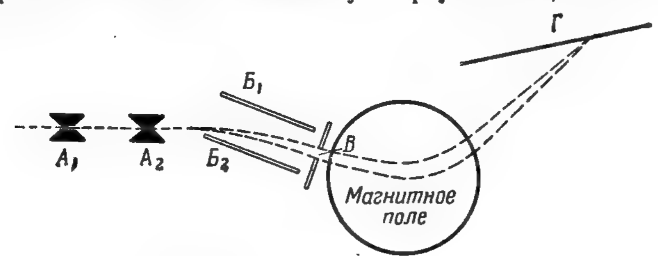


Рис. 51. Схема масс-спектрографа.

присутствуют частицы с различными массами, то на пластинке получается ряд линий, из которых каждая соответствует частицам определенной массы (рис. 52).

Астон назвал эту систему линий **массовым спектром**. Зная положение линий для какого-нибудь определенного вещества, можно по сравнению с ним определить массы, соответствующие другим линиям.

Пользуясь своим прибором, Астон приступил к исследованию различных элементов. Эти исследования показали, что многие простые вещества представляют собой смеси изотопов. Так, например, обыкновенный хлор состоит из двух изотопов с атомными весами 35 и 37, медь — тоже из двух изотопов с атомными весами 63 и 65; магний — из трех изотопов с атомными весами 24, 25 и 26 и т. д.

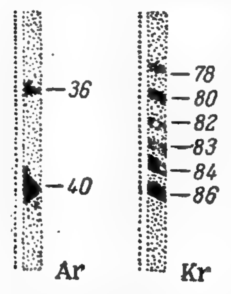


Рис. 52. Массовые спектры аргона и криптона.

Таким образом, прежнее представление об абсолютной тождественности всех атомов одного и того же элемента было разрушено. Оказалось, что многие простые вещества состоят из атомов различной массы и то, что мы называем атомным весом элемента, есть лишь некоторая средняя величина, средняя масса атомов данного простого вещества. Замечательно, что атомные веса всех открытых изотопов, определенные с точностью до 0,001, оказались близкими к целым числам. На этом основании Астон сделал следующее обобщение, которое он назвал **правилом целых чисел**: *истинные атомные веса всех элементов числа целые.* Все отклонения обычных атомных весов от целых чисел объясня-

ются тем, что многие простые вещества являются смесями изотопов.

Для обозначения изотопов одного и того же элемента пользуются обычными символами соответствующих элементов, добавляя к ним справа вверху индекс, указывающий атомный вес изотопа. Так, изотопы хлора обозначают через Cl^{35} и Cl^{37}, изотопы магния — Mg^{24}, Mg^{25} и Mg^{26} и т. д.

В настоящее время все химические элементы исследованы на содержание в них изотопов. Установлено, что большинство элементов является плеядами изотопов и лишь немногие совсем не содержат изотопов. Число изотопов в некоторых плеядах довольно велико; например, у кадмия и теллура их обнаружено по восьми, а у олова — десять. Общее число известных изотопов одних только нерадиоактивных элементов достигает 280; если же прибавить к этому числу изотопы радиоактивных элементов, существующих в природе, и радиоактивные изотопы, получаемые искусственным путем, то число открытых изотопов превысит 1200.

Так как химические свойства изотопов практически тождественны, то разделение изотопов является чрезвычайно трудной задачей. Все же благодаря использованию явлений, зависящих в основном от массы атомов, а не от их химических свойств, оказалось возможным отчасти разложить некоторые простые вещества на изотопы. Так, например, в 1921 г. путем дробной перегонки были получены две фракции ртути, атомные веса которых отличались на 0,189. В 1932 г. многократной диффузией из обычного неона выделены две почти чистые фракции Ne^{20} и Ne^{22}, а в 1939 г. полностью разделены изотопы хлора. В настоящее время таким путем получено в чистом виде большое число изотопов различных элементов.

Выше мы говорили, что химические свойства изотопов практически тождественны. Это значит, что если и существует некоторое различие между изотопами в отношении их химических свойств, то оно так мало, что мы пока еще не можем его обнаружить. Исключение составляют изотопы водорода H^1 и H^2. Вследствие огромной относительной разницы в их атомных весах (один изотоп тяжелее другого в 2 раза) свойства этих изотопов заметно неодинаковы. Поэтому их удалось полностью отделить друг от друга химическим путем. Изотопу водорода с атомным весом 2 дано название дейтерий и присвоен специальный символ D. Дейтерий содержится в обыкновенном водороде в количестве около 0,017%. Известен также радиоактивный изотоп водорода H^3 — тритий (период полураспада около 12 лет), получаемый только искусственным путем. В природе тритий не обнаружен.

Соединение дейтерия с кислородом D_2O называется «тяжелой водой» (см. стр. 213). Наряду с тяжелой водой получены также и многие другие соединения, в состав которых вместо обыкновен-

ного водорода входит дейтерий, например тяжелый аммиак ND_3, тяжелый хлористый водород DCl и др.

Получение тяжелой воды, а также разделение изотопов многих элементов положило начало быстрому развитию новой области химии — химии изотопов.

Изотопные индикаторы. За последние десятилетия при изучении механизма химических и биологических процессов широко используются так называемые изотопные индикаторы, или «меченые атомы». Применение их основано на том, что при химических превращениях можно проследить пути перехода интересующего нас элемента, изменив концентрацию одного из его изотопов в каком-либо из взятых для реакции веществ. Так как все изотопы одного и того же элемента ведут себя при химических реакциях практически тождественно, то по изменению изотопного состава данного элемента в тех или иных продуктах реакции можно проследить, куда именно он перешел.

Приведем два примера успешного решения при помощи нового метода спорных вопросов органической химии.

1) В органической химии долгие споры вызывал механизм реакции омыления (гидролитическое расщепление сложных эфиров на спирт и кислоту), для которого возможны две схемы, отличающиеся местами разрыва и образования связей. Например, для уксусноэтилового эфира:

$$CH_3CO - OC_2H_5 + H - \overset{*}{O}H \rightleftarrows CH_3CO-\overset{*}{O}H + C_2H_5O-H \quad (I)$$

$$CH_3COO - C_2H_5 + H\overset{*}{O} - H \rightleftarrows CH_3COO-H + C_2H_5-\overset{*}{O}H \quad (II)$$

Вопрос о том, какая из этих схем правильнее передает ход реакции, был просто и однозначно разрешен путем применения в реакции воды с повышенным содержанием тяжелого изотопа кислорода O^{18}. Тяжелый изотоп кислорода (отмеченный на схемах звездочкой) должен перейти по схеме I в кислоту, а по схеме II — в спирт. Последняя схема оказалась исключенной, так как сжигание полученного спирта дало воду с нормальной плотностью, т. е. спирт не содержал тяжелого изотопа кислорода.

2) Применение тяжелого изотопа кислорода O^{18} при изучении процесса усвоения двуокиси углерода растениями (для опытов пользовались двуокисью углерода и водой, обогащенными O^{18}) показало, что процесс идет по схемам:

$$6CO_2 + 12H_2\overset{*}{O} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6\overset{*}{O}_2$$

$$6C\overset{*}{O}_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}\overset{*}{O}_6 + 6H_2\overset{*}{O} + 6O_2$$

Таким образом, было установлено, что возвращаемый растениями в атмосферу кислород целиком берется из воды, а не из двуокиси углерода.

Новый метод исследования нашел широкое применение, особенно после того, как был открыт и получен ряд радиоактивных изотопов элементов.

При исследовании элементов методом Астона вскоре обнаружилось, что наряду с атомами различной массы, образующими одну плеяду изотопов, встречаются также атомы одинаковой массы, но принадлежащие к различным плеядам и, следовательно, имеющие различный заряд ядра. В качестве примера можно назвать: Ar^{40}, K^{40} и Ca^{40}, Cr^{54} и Fe^{54}, Cd^{112} и Sn^{112} и др. Атомы, имеющие одинаковую массу, но разные химические свойства, называются изобарами.

Существование изобаров особенно наглядно показывает, что масса атома еще не определяет его химические свойства и что *основная величина, от которой зависят свойства атома, — это заряд его ядра.*

Открытие явления изотопов потребовало пересмотра и самого понятия «химический элемент». Как мы уже отмечали, понятие химический элемент долгое время почти отождествлялось с понятием атома. Считалось, что химических элементов существует столько же, сколько и различных видов атомов. Но теперь с открытием изотопов число различных видов атомов возросло уже приблизительно до 280 (не считая радиоактивных изотопов) и может увеличиться еще больше. Естественно возникает вопрос, рассматривать ли изотопы одной и той же плеяды как отдельные элементы или по-прежнему считать их за один элемент. Многие соображения (тождество химических свойств изотопов, трудность их разделения и др.) говорят в пользу второго толкования. Поэтому Международная комиссия по атомным весам еще в 1923 г. постановила считать, что химический элемент определяется атомным порядковым номером и может состоять как из одинаковых, так и из различных по массе атомов.

Таким образом, *химический элемент есть вид атомов, характеризующийся определенной величиной положительного заряда ядра.*

Элементы, состоящие из одинаковых атомов, иногда называют «чистыми», а состоящие из различных по весу атомов — «смешанными» элементами.

56. Искусственная радиоактивность. В 1933 г. Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри обнаружили, что некоторые легкие элементы — бор, магний, алюминий — при бомбардировке их α-частицами испускают позитроны. В следующем году те же исследователи установили, что если убрать источник α-частиц, то испускание позитронов прекращается не сразу, а продолжается еще некоторое время. Это значит, что при бомбардировке α-частицами образуются какие-то радиоактивные атомы, обладающие определенной продолжительностью жизни, но только испускающие не α-частицы и не электроны, а позитроны. Таким образом была открыта и с к у с с т в е н н а я   р а д и о а к т и в н о с т ь, и притом совершенно особого рода: распад ядра с испусканием позитрона.

Наблюдавшиеся явления Ирен Кюри и Фредерик Жолио-Кюри объяснили тем, что под влиянием бомбардировки ядер α-частицами сперва образуются очень неустойчивые ядра, которые затем распадаются с испусканием позитронов. Например, в случае алюминия процесс протекает в две стадии:

$$_{13}Al^{27} + {_2He^4} = {_{15}P^{30}} + {_0n^1}$$

где $_{15}P^{30}$ — искусственно полученный изотоп фосфора — радио-

фосфор. Последний неустойчив (период полураспада 3 *мин* 15 *сек*) и распадается с образованием устойчивого ядра:

$$_{15}P^{30} = {}_{14}Si^{30} + e^{+}$$

Аналогичные процессы происходят при бомбардировке α-частицами ядер бора и магния, причем в первом случае получается радиоазот $_7N^{13}$ с периодом полураспада 14 *мин*, во втором — радиокремний $_{14}Si^{27}$ с периодом полураспада 3 *мин* 30 *сек*.

Хотя количество искусственно созданных радиоактивных изотопов при этих опытах было невелико, тем не менее удалось химическим путем установить их природу, на основании чего и были выведены написанные выше уравнения.

Результаты, полученные Ирен Кюри и Фредериком Жолио-Кюри, открыли новую обширную область для исследований. Вскоре появился ряд аналогичных работ. Из них особенно интересными оказались работы, в которых для бомбардировки ядер применялись нейтроны. Были получены десятки новых радиоактивных изотопов различных элементов с периодами полураспада от нескольких секунд до нескольких дней. Многие из них удалось выделить химически.

В отличие от бомбардировки α-частицами излучение во всех этих случаях состояло из электронов. Самый механизм образования радиоактивных элементов при облучении нейтронами, по-видимому, таков: при захвате нейтрона ядро выбрасывает протон, превращаясь в новое, неустойчивое ядро с порядковым номером на единицу меньше. Последнее распадается, испуская электрон и снова образуя такое же ядро, какое было вначале; например:

$$_{26}Fe^{56} + {}_0n^1 = {}_{25}Mn^{56} + {}_1H^1$$

$$_{25}Mn^{56} = {}_{26}Fe^{56} + e^{-}$$

В настоящее время известно более 400 радиоактивных изотопов химических элементов с электронной или позитронной радиоактивностью, период полураспада которых лежит в пределах от долей секунды до нескольких месяцев. Раздел химии, изучающий радиоактивные элементы и их поведение называется радиохимией*.

57. Зауранoвые элементы. Применение нейтронов для бомбардировки атомных ядер не только привело к получению радиоактивных изотопов ряда известных элементов, но и позволило разрешить давно интересовавший ученых вопрос о возможности существования

* Следует различать радиохимию и радиационную химию, предметом которой являются химические процессы, идущие под действием ионизирующих излучений.

заурановых элементов, или трансуранов, т. е. элементов с порядковыми номерами, бо́льшими 92.

Первый зaурановый элемент был открыт в 1940 г. при изучении действия нейтронов на уран. Оказалось, что нейтроны, обладающие энергией 25 *эв*, легко поглощаются ядрами U^{238}, причем образуется очень неустойчивый β-радиоактивный изотоп урана U^{239} с периодом полураспада 23 *мин*. Испуская β-частицы, U^{239} превращается в новый элемент с порядковым номером 93. Этот элемент по аналогии с планетой Нептун, следующей в солнечной системе за планетой Уран, был назван нептунием (Np).

Образование нептуния можно изобразить уравнениями:

$$_{92}U^{238} + {_0}n^1 = {_{92}}U^{239}$$

$$\underset{(23\ \textit{мин})}{_{92}U^{239}} = {_{93}}Np^{239} + e^-$$

Впоследствии было установлено, что Np^{239} тоже радиоактивен. Подвергаясь β-распаду, он превращается в элемент с порядковым номером 94, которому присвоено название плутоний (Pu):

$$\underset{(2,3\ \text{дня})}{_{93}Np^{239}} = {_{94}}Pu^{239} + e^-$$

Таким образом, в результате облучения урана нейтронами были получены два заурановых элемента — нептуний и плутоний.

Плутоний Pu^{239} является довольно устойчивым элементом: его период полураспада около 24 000 лет. Выбрасывая α-частицы, он очень медленно превращается в изотоп урана U^{235}.

Другой изотоп плутония — Pu^{238} был получен еще раньше путем бомбардировки урана дейтронами (ядрами тяжелого водорода) в циклотроне. При этом в качестве промежуточного продукта образуется неустойчивый изотоп нептуния — Np^{238}. Процесс протекает по следующим уравнениям:

$$_{92}U^{238} + {_1}H^2 = {_{93}}Np^{238} + 2{_0}n^1$$

$$\underset{(2\ \text{дня})}{_{93}Np^{238}} = {_{94}}Pu^{238} + e^-$$

Плутоний Pu^{238} подвергается α-распаду с периодом полураспада около 50 лет.

В 1942 г. был получен еще один изотоп нептуния — Np^{237}, заслуживающий особенного внимания, так как он является α-излучателем с очень большим периодом полураспада — $2{,}25 \cdot 10^6$ лет. На этом изотопе, ввиду его устойчивости, очень удобно было изучить химические свойства нептуния.

В 1944 г. были открыты два новых заурановых элемента, порядковые номера которых 95 и 96. Они получили названия: америций (Am) и кюрий (Cm). Первый из них — америций обра-

зуется при бомбардировке U^{238} в циклотроне летящими с огромной скоростью ядрами гелия. Реакция протекает в две стадии:

$$_{92}U^{238} + {}_2He^4 = {}_{94}Pu^{241} + {}_0n^1$$

$$_{94}Pu^{241} = {}_{95}Am^{241} + e^-$$

При такой же бомбардировке плутония (Pu^{239}) получается кюрий:

$$_{94}Pu^{239} + {}_2He^4 = {}_{96}Cm^{242} + {}_0n^1$$

В 1950 г. путем бомбардировки америция Am^{241} и кюрия Cm^{242} α-частицами с энергией 35 млн. *эв* были получены элементы с зарядами ядер 97 и 98. Эти элементы названы берклием (Bk) и калифорнием (Cf) в честь города и штата, где они были синтезированы. Оба элемента получены в весьма малых количествах (общее количество полученного калифорния не превышало 10 000 атомов), но тем не менее их удалось выделить и изучить их радиоактивные и химические свойства.

В 1954 г. были опубликованы сведения о получении в циклотронах и ядерных реакторах еще двух новых элементов, следующих в таблице Менделеева за калифорнием, с зарядами ядер, равными 99 и 100. Новые элементы получили название эйнштейний (Es) и фермий (Fm) в память выдающихся ученых Эйнштейна и Ферми. Массовые числа этих элементов соответственно равны 254 и 253.

Синтез каждого нового элемента оказывался, как правило, все более сложным делом; выдающимся достижением человеческого разума и современной экспериментальной техники явилось открытие нового элемента № 101, названного в честь великого русского химика менделевием (Md).

Менделевий был получен (США, 1955 г.) бомбардировкой одного из изотопов эйнштейния Es^{253} α-частицами с энергией около 40 млн. *эв*. Всего было получено семнадцать атомов менделевия, однако Сиборгу * и его сотрудникам, синтезировавшим новый элемент, этого количества хватило для установления радиоактивных и химических свойств менделевия. Сложность эксперимента определялась также и тем, что менделевий является очень короткоживущим элементом — период его полураспада составляет всего 30 минут.

Синтез новых элементов не был завершен получением менделевия. В 1958 г. в лаборатории Сиборга был получен и идентифицирован элемент № 102, имеющий период полураспада 3 се-

* Сиборг Гленн, руководитель Радиационной лаборатории Калифорнийского университета в гор. Беркли (США). Лауреат Нобелевской премии. Под руководством и при участии Сиборга открыто 10 новых химических элементов.

кунды. Этот элемент, названный впоследствии нобелием (No), удалось получить бомбардировкой кюрия на линейном ускорителе ионами углерода.

В 1961 г. бомбардировкой калифорния на линейном ускорителе ядрами бора был получен и последний из ряда актинидов — элемент № 103. Этот элемент предложено назвать лоуренсием.

В настоящее время химические свойства заурановых элементов, особенно плутония, изучены очень подробно.

Известно, что нептуний и плутоний в химическом отношении сходны с ураном. Оба элемента, как и уран, проявляют валентность 3, 4, 5 и 6, но устойчивость соединений высшей валентности падает в направлении от урана к плутонию; поэтому для перевода нептуния, и особенно плутония, из низшей ступени окисления в высшую требуется более сильное окислительное воздействие, чем для аналогичного перевода урана. Падение устойчивости соединений высших ступеней окисления имеет место и у следующих за плутонием элементов — америция и кюрия, для которых характерной становится валентность 3, причем кюрий в соединениях, по-видимому, может быть только трехвалентным.

Особенности химического поведения первых заурановых элементов, отсутствие предполагавшегося вначале сходства между ними и вышестоящими в периодической системе элементами шестого периода — рением, осмием и т. д. привели к предположению, что в атомах этих элементов, так же как и в атомах лантанидов, идет заполнение электронами не предпоследнего электронного слоя, а глубже лежащего, третьего снаружи слоя. Такое заполнение начинается уже после тория (№ 90). Таким образом, за актинием (№ 89) следует ряд элементов, которые по аналогии с лантанидами могут быть названы **актинидами**.

Получение остальных заурановых элементов и исследование их химических свойств показало, что такое предположение является правильным и что в химическом отношении элементы, следующие за актинием, подобны лантанидам. Это заставило изменить существовавшее ранее распределение элементов седьмого периода по группам периодической системы. В этом периоде остались заполненными только первые три клетки, актиниды же были помещены, подобно лантанидам, вне общей таблицы (см. стр. 78—79).

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химической кинетикой называется учение о скорости протекания химических процессов. Краткое изложение основ химической кинетики и составляет содержание настоящей главы.

58. Скорость химических реакций. Изучение химических реакций показывает, что они могут протекать с весьма различными скоростями. Иногда реакция идет настолько быстро, что практически ее можно считать мгновенной; таковы, например, многие реакции между солями, кислотами и основаниями, протекающие в водных растворах, или реакции, которые мы называем взрывами. В других случаях, наоборот, скорость реакции так мала, что для образования заметного количества продуктов реакции нужны были бы годы, а то и столетия.

Скорость реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

Концентрацией называется количество вещества в единице объема. При измерении скоростей реакций концентрации чаще всего выражают числом молей вещества, содержащихся в одном литре.

Положим, что в некоторый момент концентрация какого-либо из реагирующих веществ составляла 2 *моль/л*, а спустя минуту стала равной 1,8 *моль/л*, т. е. уменьшилась на 0,2 *моль*. Уменьшение концентрации свидетельствует о том, что из того количества данного вещества, которое содержалось в одном литре, в течение минуты прореагировало 0,2 *моль*. Следовательно, величина изменения концентрации может служить мерой количества вещества, подвергающегося превращению в единицу времени, т. е. мерой скорости реакции. На этом основании скорость реакции выражают числом молей, подвергающихся превращению в единицу времени, относя это число к одному литру. В данном случае скорость реакции будет равна 0,2 *моль* в минуту. Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, то о скорости реакции можно судить по изменению концентрации любого из реагирующих веществ.

Скорость каждой реакции зависит от природы реагирующих веществ, от их концентраций и от условий, в которых реакция протекает (температура, давление, присутствие катализаторов).

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ легко понять, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Рассмотрим в виде примера реакцию между двумя газообразными веществами, смешанными в известном объеме при определенной температуре.

Молекулы газов, двигаясь в различных направлениях с довольно большой скоростью, неизбежно должны встречаться, сталкиваться друг с другом. Взаимодействие между молекулами, очевидно, может происходить только при их столкновениях; следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы, тем быстрее будет идти превращение взятых веществ в новые, тем больше будет скорость реакции. Частота же столкновений молекул прежде всего зависит от числа их в единице объема, т. е. от концентрации реагирующих веществ.

Не следует думать, что каждое столкновение между молекулами обязательно приводит к образованию новых молекул. Кинетическая теория позволяет вычислить, сколько столкновений должно произойти в единицу времени при данных концентрации и температуре реагирующих веществ; а экспериментальное определение скорости реакции показывает, сколько молекул в действительности подвергается превращению за тот же промежуток времени. Последнее число всегда оказывается меньше первого. Очевидно, среди молекул имеется некоторое количество более «активных», т. е. обладающих в момент столкновения большей энергией; только при столкновении таких активных молекул и происходит химическое взаимодействие, другие же молекулы расходятся после столкновения неизмененными. Но каково бы ни было относительное количество активных молекул в каждом отдельном случае, абсолютное их число в единице объема, а следовательно, и число эффективных столкновений будет расти с увеличением концентрации, поэтому будет возрастать и скорость реакции.

Попробуем теперь установить количественную зависимость между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ. Для этого рассмотрим какую-либо конкретную реакцию, например реакцию образования иодистого водорода из иода и водорода:

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

Предположим, что мы смешали в сосуде при некоторой температуре равные объемы водорода и паров иода и сжали смесь так, что концентрация как водорода, так и паров иода стала равна 0,1 *моль/л*. Начинается реакция. Пусть при этих условиях в минуту подвергается превращению в HJ по 0,0001 *моль* водорода и иода, т. е. скорость реакции равна 0,0001 *моль* в минуту. Если увеличить концентрацию одного из газов, например водорода, в 2, 3 или 4 раза (вводя соответствующее количество его в тот же сосуд), то, очевидно, и число столкновений между молекулами водорода и иода

в единицу времени увеличится во столько же раз, а следовательно, во столько же раз возрастет и скорость реакции между ними. При одновременном увеличении концентраций обоих газов, одного, положим, в 2 раза, а другого в 4 раза, скорость реакции увеличится уже в 8 раз и станет равной: $0{,}0001 \cdot 2 \cdot 4 = 0{,}0008$ *моль* в минуту. Таким образом, мы приходим к следующему выводу:

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Это очень важное положение было установлено в 1867 г. двумя норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге и получило название закона действия масс.

Переходя к математическому выражению закона действия масс, начнем с простейших реакций, при которых, как и при образовании иодистого водорода, одна молекула одного вещества взаимодействует с одной молекулой другого. Поскольку нас сейчас интересуют только вступающие в реакцию вещества, мы можем изобразить такие реакции общим уравнением

$$A + B = C$$

Обозначая концентрации веществ A и B соответственно через [A] и [B], а скорость реакции при данных концентрациях через v, получим:

$$v = K \cdot [A] \cdot [B]$$

где K — коэффициент пропорциональности — постоянная для данной реакции при данной температуре величина, называемая константной скорости и характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом.

Если принять в написанном выше уравнении, что $[A] = 1$ и $[B] = 1$, то

$$v = K$$

Отсюда видно, что константа скорости K численно равна скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ (или их произведение) равны единице.

Несколько иной вид имеет выражение для скорости реакции, когда взаимодействуют две или несколько молекул одного вещества с молекулой другого вещества, например:

$$2A + B = D \quad \text{или} \quad A + A + B = D$$

Чтобы это взаимодействие могло осуществиться, должно произойти одновременное столкновение двух молекул A и одной молекулы B. Математический анализ показывает, что концентрация вещества A

должна в таком случае дважды появиться в уравнении скорости реакции:

$$v = K \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

В общем случае, когда m молекул вещества А одновременно реагируют с n молекулами вещества В, уравнение скорости реакции имеет вид:

$$v = K \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Следующие конкретные примеры иллюстрируют сказанное:

$$H_2 + J_2 = 2HJ \qquad v = K \cdot [H_2] \cdot [J_2]$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad v = K \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

Скорость всякой реакции непрерывно уменьшается с течением времени, так как взаимодействующие вещества постепенно расходуются и концентрации их становятся все меньше и меньше. Поэтому, говоря о скорости реакции, всегда имеют в виду скорость в данный момент, т. е. то количество вещества, которое подверглось бы превращению, если бы существующие в данный момент концентрации поддерживались искусственно в течение определенного промежутка времени.

Все выводы относительно зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ не распространяются на участвующие в реакции твердые вещества. Так как твердые вещества реагируют только с поверхности, то в данном случае скорость реакции зависит не от объемной концентрации, а от величины поверхности твердого вещества; поэтому если в реакции наряду с газами и растворенными веществами участвуют также и твердые вещества, то скорость реакции (при данной степени дробления твердого вещества) изменяется только в зависимости от концентраций газообразных или растворенных веществ. Например, скорость реакции горения угля

$$C + O_2 = CO_2$$

будет пропорциональна только концентрации кислорода:

$$v = K \cdot [O_2]$$

На практике при измерении скоростей реакций часто приходится встречаться с кажущимися отклонениями от закона действия масс. Это объясняется тем, что многие реакции протекают в несколько стадий, т. е. распадаются на несколько последовательных более простых процессов. Закон действия масс справедлив в этом случае для каждого отдельного элементарного процесса, но не для всей реакции в целом. Так, например, реакция между иодноватой кислотой HJO_3 и сернистой кислотой H_2SO_3 выражается суммарным уравнением

$$HJO_3 + 3H_2SO_3 = HJ + 3H_2SO_4$$

Скорость же этой реакции, согласно измерениям, возрастает не пропорционально кубу концентрации сернистой кислоты, а почти точно пропорционально

ее первой степени. Это как бы противоречит закону действия масс. Допустим, однако, что рассматриваемая реакция протекает в две стадии: сначала иодноватая кислота медленно превращается в (неизвестную пока) иодистую кислоту HJO_2 по уравнению

$$HJO_3 + H_2SO_3 = HJO_2 + H_2SO_4$$

а затем иодистая кислота очень быстро взаимодействует с сернистой кислотой, образуя иодистоводородную и серную кислоты:

$$HJO_2 + 2H_2SO_3 = HJ + 2H_2SO_4$$

В таком случае наблюдаемая скорость реакции, очевидно, будет определяться скоростью первого, медленного процесса, т. е., согласно закону действия масс, она должна возрастать пропорционально первой, а не третьей степени концентрации сернистой кислоты. (В действительности эта реакция протекает еще сложнее.)

Большинство газовых реакций протекает очень сложно и не подчиняется закону действия масс в простой форме. Поэтому на основании обычного химического уравнения без действительного изучения механизма реакции нельзя еще с уверенностью судить о том, как будет изменяться скорость данной реакции в зависимости от концентрации.

Кроме концентрации, очень важным фактором, определяющим скорость реакции, является температура. Опытным путем установлено, что при повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства реакций увеличивается в 2—3 раза. При понижении температуры скорость реакции во столько же раз уменьшается. Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10 °С, называется температурным коэффициентом реакции.

Принимая температурный коэффициент реакции равным двум, нетрудно рассчитать, что если, например, при 0 °С реакция заканчивается в 10 *мин*, то при 100 °С она закончится уже в 0,6 *сек*. Наоборот, реакция, заканчивающаяся при 100 °С в 10 *мин*, при 0 °С потребует для своего окончания около 7 дней. Отсюда понятно, что многие реакции, быстро протекающие при высоких температурах, при обыкновенной температуре идут настолько медленно, что нам кажется, будто они совсем не происходят (например, образование воды из водорода и кислорода).

Значительное увеличение скорости реакции при повышении температуры нельзя объяснить одним только увеличением числа столкновений между молекулами. Согласно кинетической теории, скорость движения молекул растет пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры, тогда как скорость реакции увеличивается гораздо быстрее. Следует считать, что повышение температуры не только вызывает более частые столкновения, но и увеличивает число эффективных столкновений, в результате которых происходит химическое взаимодействие, т. е. увеличивает относительное количество активных молекул. Это может быть объяснено тем, что по мере повышения температуры молекулы становятся менее стойкими и, следовательно, более склонными к химической реакции.

Наконец, третьим фактором, оказывающим огромное влияние на скорость реакции, является присутствие катализаторов — веществ, которые изменяют скорость реакции, но сами после реакции остаются химически неизмененными и в том же количестве, что и до реакции. Обычно влияние катализаторов выражается в ускорении реакции. Иногда катализатор может увеличить скорость реакции в 1000 и более раз. Чаще всего катализаторами служат мелко раздробленные металлы.

Рассматривая влияние различных условий на скорость реакций, мы разбирали главным образом реакции, идущие в однородных, или гомогенных, системах (смесь газов, растворы). Значительно сложнее протекают реакции в гетерогенных системах.

Гетерогенной называется *система, состоящая из двух или нескольких частей, различающихся по своим физическим или химическим свойствам и отделенных друг от друга поверхностями раздела.* Отдельные однородные части гетерогенной системы называются ее фазами. Например, лед, вода и находящийся над ними пар образуют гетерогенную систему из трех фаз: твердой (лед), жидкой (вода) и газообразной (водяной пар); кислота и опущенный в нее кусок металла образуют систему из двух фаз и т. д.

В гетерогенной системе реакция всегда происходит на поверхности раздела двух фаз, так как только здесь молекулы той и другой фазы сталкиваются между собой. Поэтому скорость гетерогенной реакции зависит не только от рассмотренных нами раньше трех факторов, но и от величины поверхности соприкосновения между реагирующими фазами. Всякое увеличение поверхности приводит и к увеличению скорости реакции. Так, например, измельченный уголь, обладающий большой поверхностью, сгорает гораздо быстрее, чем уголь в крупных кусках; растворение металлов в кислотах значительно ускоряется, если взять металлы в виде порошков, и т. д. Важным фактором, обусловливающим скорость гетерогенной реакции, является также диффузия, благодаря которой к поверхности раздела притекают новые порции реагирующих веществ. Искусственно ускоряя процесс диффузии встряхиванием или перемешиванием, можно значительно повысить скорость реакции.

59. Химическое равновесие. Многие химические реакции протекают таким образом, что взятые вещества целиком превращаются в продукты реакции, или, как говорят, реакция идет до конца. Так, например, бертолетова соль при нагревании вся без остатка превращается в хлористый калий и кислород:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Обратное получение бертолетовой соли из хлористого калия и кислорода, по крайней мере при известных нам условиях, оказы-

вается невозможным. Такого рода реакции называются практически необратимыми или односторонними.

Иной характер имеет реакция взаимодействия водорода с железной окалиной. Если пропускать водород над накаленной железной окалиной, то последняя превращается в железо, а водород соединяется с кислородом окалины, образуя воду:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

С другой стороны, действуя при такой же температуре водяным паром на порошкообразное железо, можно получить железную окалину и водород. Эта реакция выражается тем же уравнением, что и предыдущая, если читать его справа налево:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

Таким образом, при одной и той же температуре будут протекать две прямо противоположные реакции: из железной окалины и водорода будут получаться железо и водяной пар, а из последних снова железная окалина и водород.

Процессы, которые при одних и тех же условиях могут идти как в ту, так и в другую сторону, называются обратимыми или двусторонними.

Чтобы показать, что химический процесс обратим, в уравнении реакции заменяют знак равенства двумя стрелками, направленными в противоположные стороны:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$$

Реакцию, протекающую в направлении слева направо, принято называть прямой, противоположную реакцию — обратной.

Характерная особенность обратимых реакций заключается в том, что они не доходят до конца, если продукты реакции не удаляются из сферы взаимодействия (например, при реакциях между газами в закрытом сосуде). Исходные вещества, если даже они были взяты в эквивалентных количествах, никогда не расходуются полностью на образование продуктов реакции. Реакция идет лишь до известного предела и затем как бы останавливается.

Иллюстрируем это явление конкретным примером. При высокой температуре двуокись углерода и водород взаимодействуют друг с другом, образуя окись углерода и воду. Эта реакция обратима и выражается уравнением

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

Опытным путем установлено, что если смешать одну грамм-молекулу двуокиси углерода с одной грамм-молекулой водорода и нагреть смесь до 1200° С, то предел реакции наступает при образовании 0,6 грамм-молекулы окиси углерода и такого же количества

паров воды. Следовательно, из взятых веществ остаются непрореагировавшими 0,4 грамм-молекулы двуокиси углерода и 0,4 грамм-молекулы водорода:

	CO_2	+ H_2	⇄ CO	+ H_2O
Первоначальные количества реагирующих веществ, *г-моль*	1	1	0	0
Количества веществ по достижении предела реакции, *г-моль*	0,4	0,4	0,6	0,6

Нетрудно понять, что причиной «остановки» разбираемой нами реакции является наличие обратной реакции. В самом деле, после смешения двуокиси углерода с водородом между ними начинается взаимодействие, в результате которого образуются молекулы окиси углерода и воды. По мере течения этой реакции концентрации взятых веществ уменьшаются и скорость реакции становится все меньше и меньше. В то же время возникает возможность обратной реакции. Молекулы окиси углерода и воды, сталкиваясь между собой, могут снова превращаться в молекулы двуокиси углерода и водорода. Вначале, пока молекул окиси углерода и воды еще мало, их столкновения происходят довольно редко. Однако по мере накопления молекул этих веществ столкновения становятся все чаще, в результате чего скорость обратной реакции постепенно увеличивается. Наконец, наступает момент, когда скорости прямой и обратной реакций уравниваются, т. е. в каждую единицу времени исчезает столько же молекул двуокиси углерода и водорода, сколько их появляется вновь вследствие обратной реакции. С этого момента концентрации всех четырех газов перестают изменяться, несмотря на то, что первоначально взятые двуокись углерода и водород целиком не прореагировали.

Если бы мы исходили не из двуокиси углерода и водорода, а из окиси углерода и воды, то пришли бы к тому же результату.

Такое состояние системы реагирующих веществ, когда концентрации их не изменяются, называется химическим равновесием. Химическое равновесие достигается тогда, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции.

Нам представляется, что реакция остановилась и не идет дальше. Однако эта остановка только кажущаяся; обе реакции продолжают идти, но одна из них сводит на нет результаты другой.

Так как химическое равновесие обусловливается не прекращением реакции, а равенством скоростей двух противоположных процессов, то оно является по существу равновесием динамическим. Его можно сравнить, например, с равновесием воды в баке при одновременном вливании и потреблении ее. Если поступление воды в бак равно ее расходу, то количество воды в баке перестает изменяться совершенно так же, как перестает изменяться количество каждого из веществ при наступлении химического равновесия.

Установившееся между данными веществами химическое равновесие может сохраняться при неизменных условиях как угодно долго. Но стоит только изменить концентрацию хотя бы одного из участвующих в реакции веществ, как равновесие тотчас же нарушается и концентрации всех остальных веществ тоже начинают изменяться.

Введем, например, в сосуд, в котором находятся в равновесии двуокись углерода, водород, окись углерода и пары воды, еще некоторое количество двуокиси углерода. Увеличение концентрации последней, очевидно, ускорит реакцию, идущую вправо, сообщив ей временный перевес над обратной реакцией. Вследствие этого концентрации двуокиси углерода и водорода начнут постепенно уменьшаться, а концентрация окиси углерода и воды увеличиваться. Это изменение концентраций будет продолжаться до тех пор, пока накопление молекул окиси углерода и воды, с одной стороны, и убыль двуокиси углерода и водорода, с другой, не уравняют скорости обеих реакций. Тогда вновь установится равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях всех четырех веществ.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением* или *сдвигом равновесия.*

Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой половине уравнения (и, конечно, одновременно уменьшение концентраций веществ, стоящих слева), то говорят, что **равновесие смещается вправо** или в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентрации говорят о **смещении равновесия влево**. Например, в разобранном выше случае равновесие смещается вправо, так как увеличивается концентрация окиси углерода и воды.

Выразим теперь условие наступления равновесия в математической форме.

Предположим, что происходит обратимая реакция, выражающаяся общим уравнением:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

где A и B — два вещества, из которых образуются два новых вещества C и D. Обозначим концентрации этих веществ соответственно через [A], [B], [C] и [D]. Скорость прямой реакции (реакции, идущей в направлении верхней стрелки) обозначим через v_1, скорость обратной реакции через v_2. Так как скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, то для прямой реакции

$$v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

Точно так же для обратной реакции

$$v_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

При установившемся равновесии скорости обеих реакций равны, т. е.

$$K_1 \cdot [A] \cdot [B] = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

Преобразуя это уравнение, получаем:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Так как K_1 и K_2 постоянные величины, то отношение их тоже постоянная величина. Обозначив ее буквой K, получим:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

где [C], [D], [A] и [B] обозначают концентрации соответствующих веществ при равновесии.

Постоянная K называется **константой равновесия**. Это характерная для каждой реакции величина, не зависящая от концентраций, но изменяющаяся с температурой. Физический смысл ее нетрудно понять, если принять во внимание, что она равна отношению $K_1 : K_2$ и, следовательно, показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных единице.

Выведенное уравнение является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям. Смысл его можно формулировать так:

При обратимых реакциях равновесие наступает тогда, когда произведение концентраций образующихся веществ, деленное на произведение концентраций веществ, вступающих в реакцию, станет равным некоторой постоянной для данной реакции при данной температуре величине.

Если вещества участвуют в реакции в количестве нескольких молекул

$$mA + nB = pC + qD$$

то уравнение константы равновесия принимает вид:

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

Если в реакции участвуют твердые вещества, то концентрации их не входят в выражение константы равновесия по той же причине, по какой не входят они в выражение скорости реакции (см. стр. 183). Так, например, для реакции между двуокисью углерода и накаленным углем

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

константа равновесия выразится отношением

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Равновесие указанной реакции может быть нарушено только путем изменения концентрации двуокиси углерода или окиси углерода; ни увеличение, ни уменьшение количества угля не оказывает никакого влияния на состояние равновесия.

Пользуясь уравнением константы равновесия, легко определить, как сместится равновесие при изменении концентрации того или иного из реагирующих веществ. Покажем это на примере уже знакомой нам реакции между двуокисью углерода и водородом. Константа равновесия этой реакции выразится уравнением

$$K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$

Положим, что после того как равновесие установилось, мы увеличили концентрацию водорода в смеси газов. Так как отношение

$$\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$

для данного процесса постоянно, то увеличение знаменателя дроби (концентрации водорода) должно нарушить равновесие и ускорить реакцию, которая будет способствовать уменьшению знаменателя при одновременном увеличении числителя, т. е. реакцию превращения молекул двуокиси углерода и водорода в молекулы окиси углерода и воды. Когда в результате ускорения этой реакции восстановится прежнее соотношение между реагирующими веществами, снова наступит равновесие, но при этом концентрация двуокиси углерода окажется меньше, чем она была до прибавления водорода, а концентрации паров воды и окиси углерода увеличатся. Такой же результат, очевидно, получится при увеличении концентрации двуокиси углерода (как мы установили еще раньше) или при уменьшении концентрации окиси углерода или паров воды. Во всех этих случаях равновесие будет смещаться в сторону образования окиси углерода и паров воды. Наоборот, увеличение концентраций окиси углерода и паров воды или уменьшение концентраций двуокиси углерода и водорода вызовет обратный эффект, т. е. смещение равновесия в сторону образования новых количеств двуокиси углерода и водорода.

Из всего сказанного можно сделать два очень важных вывода:

1. Чтобы возможно полнее использовать одно из вступающих в обратимую реакцию веществ, надо действовать на него избытком другого вещества.

2. Если один из продуктов реакции по мере его образования будет удаляться из сферы взаимодействия, то равновесие будет непрерывно смещаться в сторону образования этого продукта и, таким образом, обратимая реакция практически может быть доведена до конца.

Так, например, если непрерывно удалять из реакционной смеси образующуюся при взаимодействии двуокиси углерода и водорода воду, то можно полностью превратить эти газы в окись углерода и пары воды.

Точно так же при пропускании водорода над накаленной железной окалиной (см. стр. 186) последняя целиком превращается в металлическое железо, так как образующийся при реакции водяной пар непрерывно удаляется из сферы реакции вместе с избытком водорода. В закрытом сосуде эта же реакция не доходит до конца.

Постоянство соотношения между концентрациями реагирующих веществ при равновесии дает возможность производить целый ряд очень важных расчетов. Приведем несколько типичных примеров таких расчетов для простейших реакций.

Пример 1. Обратимая реакция выражается уравнением: $A + B \rightleftarrows 2C$. При установившемся равновесии концентрации всех трех веществ были: $[A] = [B] = 3$ *моль/л*; $[C] = 4$ *моль/л*. Вычислить константу равновесия и начальные концентрации веществ A и B.

Для данной реакции константа равновесия выражается уравнением

$$K = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]}$$

Подставив сюда величины концентраций, находим:

$$K = \frac{4^2}{3 \cdot 3} = \frac{16}{9} = 1{,}78$$

Чтобы определить начальные концентрации веществ A и B, нужно учесть, что, согласно уравнению реакции, из одной молекулы A и одной молекулы B образуются две молекулы C. Отсюда следует, что на образование четырех молей C расходуется два моля A и два моля B. Таким образом, начальные концентрации A и B равнялись пяти молям на литр каждая.

Пример 2. Константа равновесия для реакции $A + B \rightleftarrows C + D$ равна двум. Вычислить концентрации всех четырех веществ при равновесии, если начальные концентрации веществ A и B были:

$$[A] = 5 \text{ моль/л}; \quad [B] = 1 \text{ моль/л}$$

Из уравнения реакции видно, что из каждой грамм-молекулы A и B образуется по одной грамм-молекуле C и D. Обозначим число прореагировавших молей A и B через x. Тогда концентрации всех четырех веществ при равновесии выразятся следующим образом:

$$[C] = [D] = x; \quad [A] = 5 - x; \quad [B] = 1 - x$$

Подставив эти величины в уравнение константы равновесия, получим:

$$2 = \frac{x^2}{(5 - x) \cdot (1 - x)}; \quad x^2 - 12x + 10 = 0; \quad x_1 = 11{,}1; \quad x_2 = 0{,}9$$

Отбрасывая первое решение как невозможное, находим концентрации при равновесии:

$$[C] = [D] = 0{,}9 \text{ моль/л}; \quad [A] = 4{,}1 \text{ моль/л}; \quad [B] = 0{,}1 \text{ моль/л}$$

Нетрудно убедиться, что при этих условиях

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = 2$$

60. Принцип Ле Шателье. Рассмотрев, как влияет на состояние равновесия изменение концентраций реагирующих веществ, перейдем к рассмотрению влияния на равновесие изменений температуры и давления.

Повышение температуры ускоряет все вообще химические реакции, но для разных реакций это ускорение различно. В большинстве случаев скорости прямой и обратной реакций изменяются не в одинаковое число раз, и одна из них начинает протекать быстрее. Однако накопление продуктов получившей преобладание реакции, с одной стороны, и убыль участвующих в ней веществ — с другой, постепенно выравнивают скорости обоих процессов. Таким образом, снова наступает равновесие, но уже при иных, чем прежде, концентрациях каждого из веществ. Из этого следует, что каждой температуре соответствует и свое состояние равновесия, подобно тому, как, например, каждой температуре отвечает своя растворимость вещества.

Направление, в котором смещается равновесие при изменении температуры, определяется законом Вант-Гоффа, относящимся к любым равновесным системам:

Если температура системы, находящейся в равновесии, изменяется, то при повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением тепла, а при понижении температуры — в обратную сторону.

По отношению к обратимым химическим процессам это значит, что повышение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону эндотермической реакции, а понижение температуры смещает равновесие в обратную сторону.

Приведем примеры.

Иодистый водород разлагается при нагревании на иод и водород. Реакция обратима и при высоких температурах идет слева направо с поглощением тепла:

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 - 12 \text{ ккал}$$

С повышением температуры равновесие сдвигается вправо, концентрации водорода и иода в смеси увеличиваются, а концентрация иодистого водорода уменьшается.

Всякое обратимое разложение вещества в химии носит название диссоциации. Если этот процесс обусловливается нагреванием, то его называют термической диссоциацией.

Подобно иодистому водороду, при нагревании диссоциируют и многие другие вещества. Во всех таких случаях повышение температуры в соответствии с законом Вант-Гоффа увеличивает степень диссоциации (т. е. относительное количество разложившегося вещества), смещая равновесие в сторону образования продуктов диссоциации.

Примером реакции, идущей с выделением тепла, может служить реакция образования серного ангидрида из сернистого ангидрида и кислорода:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 46 \text{ ккал}$$

В этом случае повышение температуры сдвигает равновесие влево, так как обратная реакция, очевидно, идет с поглощением тепла. Чтобы сдвинуть равновесие вправо, т. е. увеличить содержание серного ангидрида в реакционной смеси, нужно понизить температуру.

Закон Вант-Гоффа представляет собой лишь частный случай более общего закона, определяющего влияние различных факторов на равновесную систему и известного под названием принципа Ле Шателье. В применении к химическому равновесию этот принцип можно формулировать следующим образом:

Если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например температуру, давление или концентрацию, то равновесие смещается в направлении реакции, противодействующей произведенному изменению.

Прилагая этот принцип к случаю изменения температуры, мы видим, что повышение температуры должно смещать равновесие в сторону реакции, понижающей температуру и, следовательно, идущей с поглощением тепла. Понижение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону реакции, идущей с выделением тепла.

Смещение равновесия при изменении давления путем сжатия смеси реагирующих веществ может иметь место, когда в реакции участвуют газообразные вещества. При этом, согласно принципу Ле Шателье, равновесие должно смещаться в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное изменение, т. е. уменьшает давление, если оно было увеличено, и увеличивает, если оно было уменьшено. Но в замкнутом пространстве при постоянной температуре изменение давления в результате реакции может произойти только в том случае, если реакция сопровождается изменением общего числа молекул газообразных веществ. Например, реакция образования двуокиси азота из окиси азота и кислорода при высокой температуре обратима и не идет до конца:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Так как из двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода образуются только две молекулы двуокиси азота, то очевидно, что превращение окиси азота и кислорода в двуокись азота в закрытом сосуде вызовет понижение давления. Обратная реакция — разложение двуокиси азота на окись азота и кислород — будет сопровождаться увеличением давления. Поэтому, если при уста-

новившемся равновесии мы сожмем газовую смесь и таким образом увеличим давление, то, согласно принципу Ле Шателье, равновесие после сжатия начнет сдвигаться вправо и давление снова понизится. Наоборот, если мы предоставим смеси возможность занять больший объем и тем самым понизим давление, то равновесие сдвинется влево, благодаря чему давление снова повысится. Таким образом, мы приходим к следующему выводу:

При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газа, при уменьшении давления — в сторону образования большего числа молекул.

Понятно, что если при реакции число молекул газообразных веществ не изменяется, как, например, при реакции

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

то ни увеличение, ни уменьшение давления не нарушают равновесия *.

Наконец, нетрудно убедиться, что смещение равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ также подчиняется принципу Ле Шателье. Действительно, когда мы увеличиваем концентрацию одного из участвующих в равновесии веществ, то равновесие всегда смещается в сторону реакции, понижающей концентрацию того же вещества. Например, при реакции между водородом и двуокисью углерода увеличение концентрации последней смещает равновесие в сторону образования окиси углерода и паров воды, причем концентрация двуокиси углерода снова понижается. Наоборот, уменьшение концентрации одного из веществ вызывает сдвиг равновесия в сторону образования этого вещества.

Введение катализатора в равновесную систему не изменяет состояния равновесия, так как катализатор в одинаковой степени ускоряет и прямую и обратную реакцию. Однако роль катализаторов при обратимых реакциях очень велика. При низких температурах ввиду малой скорости реакции равновесие между взаимодействующими веществами устанавливается обычно очень медленно. Чтобы дождаться образования значительного количества продуктов реакции, требуется много времени. Можно, конечно, ускорить наступление равновесия путем повышения температуры, но если интересующий нас продукт образуется с выделением тепла, то его получится при этом очень мало, так как при высокой температуре равновесие окажется сильно сдвинутым в обратную сторону. Применение же катализаторов дает возможность ускорить наступление равновесия, не повышая температуру, и, таким образом, получить то же количество вещества, но в более короткий срок.

* К такому же выводу можно прийти, исходя из закона действия масс, так как изменение давления сводится, по существу, к изменению концентраций реагирующих веществ.

ГЛАВА IX

ВОДОРОД

Водород (Hydrogenium; ат. вес 1,00797) был открыт в первой половине шестнадцатого века Парацельсом. В 1776 г. Кэвендиш установил его свойства и указал отличия от других газов. Лавуазье первый получил водород из воды и доказал, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом (1783 г.).

Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. С атомами металлоидов атомы водорода образуют ковалентные связи, более или менее поляризованные. В некоторых из этих соединений (H_2O, HCl и др.) состояние атома водорода приближается к ионизированному.

61. Водород в природе. Получение водорода. Водород в свободном состоянии встречается в природе лишь в незначительных количествах, главным образом в верхних слоях атмосферы. Иногда он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добывании нефти. Но в виде соединений водород весьма распространен. Это видно уже из того, что он составляет девятую часть воды по весу. Затем водород находится во всех растительных и животных веществах, входит в состав нефти, природных газов и ряда минералов. В общем на долю водорода из всей массы земной коры, считая воду и воздух, приходится около 1%.

Главным источником получения водорода служит вода. Для получения из нее водорода можно воспользоваться способностью многих металлов вытеснять из воды водород с одновременным образованием гидроокисей или окисей взятых металлов. Особенно легко уже при обыкновенной температуре взаимодействуют с водой щелочные металлы натрий и калий, а также кальций, барий и др.

Если кусочек натрия бросить в чашку с водой, то происходит энергичная реакция; натрий с шипением начинает двигаться по поверхности воды, вытесняя из нее водород. При этом образуется так много тепла, что натрий плавится и превращается в шарик, который быстро уменьшается в размерах и вскоре исчезает (рис. 53). Иногда разогревание столь сильно, что выделяющийся водород загорается.

Взаимодействие натрия с водой выражается уравнением

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

Сущность этой реакции заключается в отдаче электрона атомом натрия одному иону водорода из молекулы воды. Атомы натрия превращаются при этом в положительно заряженные ионы, в виде которых и входят в состав NaOH, а ионы водорода превращаются в атомы, связывающиеся затем попарно с образованием молекул водорода. Аналогично протекает реакция с калием и кальцием.

Кроме указанных металлов, с водой могут взаимодействовать и другие металлы, но уже при более высоких температурах. Так, магний вытесняет водород из воды при температуре ее кипения, цинк и железо только при накаливании их в струе водяного пара. Во всех этих случаях водород, находящийся в состоянии, близком к ионизированному, получает электроны от атомов металла и превращается в нейтральные атомы.

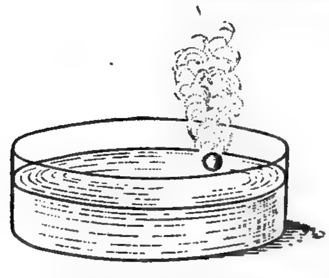


Рис. 53. Шарик натрия на поверхности воды.

В промышленности для получения водорода из воды пользуются следующими методами.

1. Конверсионный метод является наиболее распространенным методом получения водорода, особенно идущего на синтез аммиака. При работе по этому методу сквозь слой раскаленного угля пропускают водяной пар. Образующаяся при этом смесь окиси углерода с водородом носит название водяного газа и может применяться как газообразное топливо (см. § 156). Если процесс ведется с целью получения водорода, то для удаления из полученной смеси окиси углерода водяной газ пропускают вместе с водяным паром над раскаленной окисью железа, служащей катализатором. Окись углерода взаимодействует с водяным паром, образуя водород и двуокись углерода. Эта реакция, называемая конверсией окиси углерода, выражается уравнением

$$(H_2) + CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + (H_2) + 10 \text{ ккал}$$

При низких температурах равновесие сдвинуто вправо, а с повышением температуры смещается в сторону образования исходных веществ.

Так как реакция протекает с достаточной скоростью только при температурах не ниже 450 °C, то для повышения степени конверсии окиси углерода водяной пар добавляют к водяному газу в количестве, значительно большем, чем это следует из уравнения реакции, благодаря чему равновесие, несмотря на высокую температуру, остается сильно сдвинутым вправо.

Образовавшуюся в результате конверсии двуокись углерода отделяют от водорода, промывая газовую смесь водой под давлением

20 *атм*. Для окончательной очистки водород пропускают еще через ряд растворов, поглощающих все примеси.

При работе по конверсионному методу вместо водяного газа часто пользуются другими газами, содержащими окись углерода, в частности генераторным газом (см. § 156).

2. Железо-паровой метод. Этот метод является наиболее старым из методов получения водорода и утратил в настоящее время свое былое значение. Метод основан на взаимодействии железа с водяным паром при пропускании последнего над накаленными стальными стружками:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2 + 35{,}3 \text{ ккал}$$

Реакция обратима и в направлении слева направо идет с выделением тепла. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье, чем ниже температура, тем сильнее равновесие должно быть сдвинуто в сторону образования водорода. Однако при низких температурах из-за малой скорости реакции равновесие устанавливается слишком медленно. Поэтому на практике реакцию ведут при температурах не ниже 700 °С. При этой температуре равновесная смесь содержит приблизительно равные объемы водорода и водяного пара, т. е. половина пропускаемого пара остается неиспользованной. Так как образующийся водород вместе с избытком водяного пара сейчас же удаляется из сферы реакции, то процесс идет непрерывно до тех пор, пока все железо не превратится в окалину. Образовавшуюся окалину восстанавливают затем водяным газом и снова пускают в реакцию.

3. Электрохимический метод. При наличии дешевой электрической энергии экономически целесообразно получать водород из воды, разлагая ее электрическим током. Преимуществом этого метода является высокая степень чистоты получаемого водорода, что исключает необходимость в весьма сложных устройствах для его очистки от примесей. Кроме того, с электролизом воды в настоящее время связано и получение тяжелой воды, необходимой для ядерных реакторов.

Электрохимическим методом получают около 18% мировой продукции водорода.

4. Метод глубокого охлаждения коксового газа. При нагревании каменного угля без доступа воздуха до 900—1200 °С образуется так называемый коксовый газ — смесь, содержащая около 50—60% водорода; твердый остаток представляет собой кокс. Для выделения водорода из коксового газа последний подвергают глубокому охлаждению. При этом все газы, кроме водорода, переходят в жидкое состояние и таким путем отделяются от водорода.

5. Методы, основанные на разложении метана. В качестве источника получения водорода в последнее

время стал широко применяться метан, содержащийся в природных газах и газах переработки нефти.

Получение водорода из метана можно осуществить:

а) термическим разложением метана:

$$CH_4 = C + 2H_2 + 18\ ккал$$

б) взаимодействием метана с водяным паром:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 49\ ккал$$

в) взаимодействием метана с двуокисью углерода или со смесью двуокиси углерода и водяного пара:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 60{,}1\ ккал$$
$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O = 4CO + 8H_2 - 158{,}6\ ккал$$

г) неполным окислением метана:

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2 + 16{,}1\ ккал$$

При всех этих способах, кроме первого, получаются газовые смеси с сравнительно высоким содержанием окиси углерода. Для увеличения выхода водорода эти смеси вместе с водяным паром подвергают конверсии.

Если водород не используют непосредственно на месте получения, то его транспортируют в сжатом состоянии в стальных баллонах, где он находится под большим давлением.

В лабораториях водород обычно получают действием разбавленной серной или соляной кислоты на цинк:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Вместо цинка можно взять железо, но в этом случае реакция идет гораздо медленнее.

Водород, получающийся при действии кислот на цинк и другие металлы, всегда содержит пары воды, а также некоторые газообразные примеси. Если нужен сухой водород, то получающийся газ освобождают от водяных паров, пропуская через концентрированную серную кислоту, жадно поглощающую влагу. Для удаления других примесей пользуются растворами различных солей.

62. Свойства и применение водорода. Водород при обыкновенной температуре — бесцветный газ, не имеющий запаха. При температуре ниже минус 240 °C водород под давлением может быть превращен в бесцветную жидкость, кипящую при минус 252,8 °C. Если быстро испарять эту жидкость, то получается твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при минус 259,2 °C.

Водород—самый легкий из всех газов, он почти в 134,5 раза легче воздуха; масса одного литра водорода при нормальных условиях равна только 0,09 *г*. В воде водород растворим очень мало, но растворяется в значительном количестве в некоторых металлах,

например в палладии, платине и др. Один объем палладия может растворить до 900 объемов водорода.

Молекула водорода состоит из двух атомов, связь между которыми осуществляется парой электронов, вращающихся вокруг ядер обоих атомов. Строение молекулы водорода (рис. 54) аналогично строению атома гелия, вследствие чего при обыкновенной температуре водород инертен. При более высоких температурах связь между атомами ослабляется и водород становится активным.

Из физических свойств водорода особенный интерес представляет его теплоемкость, которая при низких температурах значительно меньше, чем следовало бы ожидать на основании кинетической теории газов. Это явление объясняется существованием двух модификаций водорода, получивших название о р т о в о д о р о д и п а р а в о д о р о д. Обе модификации состоят из одних и тех же молекул H_2 и имеют одинаковые химические свойства, но их физические свойства, как, например, удельная теплоемкость, температуры плавления и кипения и др., несколько различны. Причина различия заключается в том, что водородные ядра (протоны), входящие в состав молекул водорода и обладающие собственным вращением вокруг своих осей, вращаются у ортоводорода в одинаковых, а у параводорода — во взаимно противоположных направлениях.

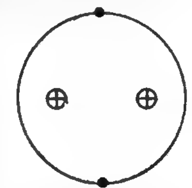


Рис. 54. Схема строения молекулы водорода

При обыкновенной температуре водород состоит из трех частей ортоводорода и одной части параводорода, находящихся в равновесии друг с другом. Понижение температуры смещает равновесие в сторону образования параводорода.

Химические свойства водорода определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженные ионы. Однако полностью такое превращение не происходит, так как даже при взаимодействии водорода с наиболее активными металлоидами образуются не ионные, а полярные ковалентные связи. Иногда атомы водорода сами присоединяют электроны, переходя в отрицательно заряженные ионы H^- с оболочкой инертного газа гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми наиболее активными металлами (калий, натрий, кальций и др.). Эти соединения называют гидридами металлов. В отличие от газообразных соединений водорода с металлоидами они представляют собой твердые кристаллические вещества (подробнее о гидридах смотри при описании соответствующих металлов).

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем. Продуктом горения является вода:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 136{,}8 \textit{ ккал}$$

При поджигании смеси 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси

и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такую смесь называют **гремучим газом**.

Вследствие выделения при горении водорода большого количества тепла температура водородного пламени довольно высока (около 1000 °С). Но особенно высокая температура, достигающая 2500—3000 °С, получается при введении в водородное пламя избытка кислорода.

Для получения водородного пламени пользуются специальной горелкой (рис. 55), состоящей из двух трубок разного диаметра, вставленных одна в другую. В пространство между стенками трубок впускают водород и зажигают его у выходного отверстия. После этого по внутренней трубке начинают осторожно вводить в водородное пламя струю кислорода. Оба газа смешиваются у отверстия горелки и дают очень горячее пламя, в котором легко расплавляются почти все металлы, даже самые тугоплавкие. Стальная проволока, внесенная в такое пламя, сгорает в нем, как в кислороде, разбрасывая во все стороны блестящие искорки. Если направить пламя на кусок извести, то он накаливается добела и испускает ослепительно яркий свет. Водородно-кислородным пламенем пользуются для плавления тугоплавких металлов, для так называемой **автогенной сварки**, для резания и сверления металлов пламенем.

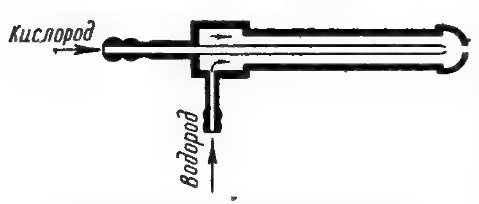


Рис. 55. Горелка для гремучего газа.

При обыкновенной температуре водород с кислородом практически не взаимодействуют. Если смешать оба газа и оставить их в стеклянном сосуде, то и через несколько лет в сосуде нельзя обнаружить даже признаков воды. Если же смесь водорода с кислородом поместить в запаянный сосуд и держать в нем при 300 °С, то уже через несколько дней образуется немного воды. При 500 °С водород полностью соединяется с кислородом за несколько часов, а при нагревании смеси до 700 °С происходит быстрый подъем температуры и реакция заканчивается мгновенно. Поэтому, чтобы вызвать взрыв смеси, нужно нагреть ее хотя бы в одном месте до 700 °С.

Отсутствие заметной реакции между водородом и кислородом при обыкновенной температуре объясняется тем, что в этих условиях скорость реакции чрезвычайно мала. Принимая, что с понижением температуры на каждые 10 °С скорость реакции уменьшается в 2 раза (см. стр. 184), нетрудно рассчитать, что если при 300 °С заметное количество воды образуется лишь через 3 дня, то при обыкновенной температуре (20 °С) для этого потребовалось бы более 2 млн. лет.

Применение катализатора может сильно увеличить скорость взаимодействия водорода с кислородом. Внесем, например, кусочек платинированного (т. е. покрытого мелко раздробленной пла-

тиной) асбеста в смесь водорода с кислородом. Взаимодействие между газами настолько ускоряется, что через короткое время происходит взрыв.

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства металлических окислов, освобождая металл. Например, если пропускать водород над накаленной окисью меди, то происходит реакция

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Процесс присоединения кислорода к металлу называется о к и с л е н и е м, обратный же процесс, при котором от окисла отнимается кислород и таким образом снова освобождается металл, получил название в о с с т а н о в л е н и я.

Присоединение водорода к какому-нибудь веществу также называется восстановлением или г и д р и р о в а н и е м.

Не только водород, но и некоторые другие вещества, как, например, уголь, могут отнимать кислород от различных соединений. Все такие вещества называются в о с с т а н о в и т е л я м и. Водород является одним из наиболее энергичных восстановителей.

Водород используется при синтезе ряда важнейших химических продуктов. Его применяют в огромных количествах для синтеза аммиака, идущего в свою очередь на производство азотной кислоты и азотных удобрений, для получения синтетического моторного топлива, для так называемой гидрогенизации жиров (превращение жидких растительных жиров в твердые); для синтеза метилового спирта и в ряде других производств. Водород используют также для восстановления некоторых цветных металлов из их окислов и для наполнения аэростатов. Жидким водородом пользуются иногда для получения низких температур.

63. Атомарный водород. Если к раствору хлорного железа $FeCl_3$ прибавить соляной кислоты и бросить в раствор кусочек цинка, то выделяющийся водород быстро превращает хлорное железо в хлористое $FeCl_2$, о чем можно судить по переходу желтой окраски раствора в зеленую, свойственную хлористому железу:

$$FeCl_3 + H = FeCl_2 + HCl$$

При пропускании через раствор хлорного железа газообразного водорода, например, из газометра эта реакция не происходит. Можно предположить, что специфическая активность, проявляемая водородом в данном случае, обусловлена тем, что водород реагирует с хлорным железом «в момент выделения» из химического соединения, когда его атомы еще не успели соединиться в молекулы. Это предположение, высказанное еще в прошлом столетии, косвенно подтвердилось, когда удалось получить в свободном состоянии так называемый а т о м а р н ы й в о д о р о д, т. е. водород, состоя-

щий не из молекул H_2, а из отдельных атомов, и изучить его реакционную способность.

При высокой температуре молекулы водорода диссоциируют на атомы:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

Осуществить эту реакцию можно, например, накаливая током вольфрамовую проволочку в атмосфере сильно разреженного водорода. Реакция обратима, и чем выше температура, тем сильнее равновесие сдвинуто вправо. При 2000 °С количество диссоциировавших молекул составляет еще только 0,1%, при 3000 °С — 9%, при 4000 °С — 62,5%, при 5000 °С — 94,7%, т. е. диссоциация является почти полной.

Атомарный водород получается также при действии тихого электрического разряда на обыкновенный водород, находящийся под давлением около 0,5 *мм рт. ст.* Образующиеся в этих условиях атомы водорода не сразу соединяются обратно в молекулы, что дает возможность изучить их химические свойства. Атомарный водород уже при обыкновенной температуре восстанавливает многие окислы металлов, непосредственно соединяется с серой, азотом и фосфором; с кислородом он образует перекись водорода.

При разложении водорода на атомы поглощается большое количество тепла, составляющее 105 *ккал* на грамм-молекулу:

$$H_2 \rightleftarrows 2H - 105 \text{ ккал}$$

Отсюда понятно, что атомы водорода должны быть гораздо активнее, чем его молекулы. Чтобы обыкновенный водород вступил в какую-либо реакцию, его молекулы должны сперва распасться на атомы, для чего необходимо затратить большое количество энергии. При реакциях же атомарного водорода такой затраты энергии не требуется.

Тепло, затрачиваемое на разложение молекул водорода на атомы, выделяется обратно, когда эти атомы соединяются в молекулы. На этом принципе основано устройство горелок, работающих на атомарном водороде. Струя водорода из баллона проходит через электрическую дугу, образующуюся между двумя вольфрамовыми электродами. При этом молекулы водорода распадаются на атомы, которые снова соединяются в молекулы на небольшом расстоянии от дуги, образуя очень горячее пламя. Высокая температура пламени обусловливается в данном случае не горением водорода, а образованием его молекул из атомов.

64. Реакции окисления — восстановления. Рассматривая в § 62 свойства водорода, мы отметили, что водород может восстанавливать многие окислы, отнимая от них кислород, и противопоставили этот процесс окислению, т. е. присоединению кислорода. Первона-

чально эти два понятия — окисление и восстановление — ничего другого и не выражали, как только присоединение и отнятие кислорода. Вскоре, однако, они получили более широкое значение. Окислением стали называть не только процесс присоединения кислорода, но и процесс отнятия от вещества водорода на том основании, что отнятие водорода происходит большей частью под действием кислорода (например, $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$). Точно так же восстановлением стали называть не только процесс отнятия кислорода, но и процесс присоединения водорода. Впоследствии эти понятия были еще более расширены и к процессам окисления и восстановления были отнесены многие реакции. в которых ни кислород, ни водород участия не принимают, но которые по существу сходны с типичными реакциями окисления и восстановления. Например, горение металлов в хлоре, броме, парах серы, а также вообще всякое присоединение металлоидов стали называть окислением:

$$2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3 \text{ аналогично } 4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3 \text{ аналогично } 4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$

Обратное превращение бромистого алюминия $AlBr_3$ в алюминий или хлорного железа $FeCl_3$ в хлористое $FeCl_2$ получило название восстановления. Таким образом, понятия «окисление» и «восстановление» стали несколько расплывчатыми и только электронная теория строения вещества придала им совершенно точный и определенный смысл.

Рассматривая типичные процессы окисления и восстановления с точки зрения электронной теории, нетрудно убедиться, что эти процессы всегда сопровождаются перемещением электронов от одних атомов или ионов к другим, причем окисляющееся вещество теряет электроны, а восстанавливающееся присоединяет их. Приведем примеры.

1. Горение магния в кислороде:

$$2Mg + O_2 = 2Mg^{++}O^{--} \quad (4e^-: Mg \rightarrow O_2)$$

Атом магния имеет в наружном слое два электрона. При взаимодействии с кислородом два атома магния отдают четыре электрона молекуле (двум атомам) кислорода и превращаются в положительные двухзарядные ионы Mg^{++}. Последние связываются с образовавшимися ионами кислорода в кристаллы окиси магния MgO. Таким образом, горение (окисление) магния сопровождается переходом электронов от магния к кислороду.

2. Восстановление окиси меди водородом:

$$Cu^{++}O^{--} + H_2 = Cu + H_2O \quad (2e^-: H_2 \rightarrow Cu^{++})$$

В окиси меди ион меди несет два положительных заряда. В процессе реакции электроны переходят от атомов (молекул) водорода к ионам меди; медь становится нейтральной, а образовавшиеся ионы водорода связываются с ионами кислорода в молекулы воды. Отсюда видно, что восстановление окиси меди сопровождается присоединением к ней (точнее — к ионам Cu^{++}) электронов.

3. Взаимодействие между хлорным железом и иодистым водородом в растворе. При смешивании растворов хлорного железа и иодистого водорода выделяется свободный иод, а хлорное железо превращается в хлористое:

$$\overset{2e^-}{\overbrace{2Fe^{+++}Cl_3^- + 2H^+J^-}} = 2Fe^{++}Cl_2^- + J_2 + 2H^+Cl^-$$

Обычно говорят, что при этой реакции хлорное железо восстанавливается в хлористое, а иодистый водород окисляется до свободного иода. Но из приведенного уравнения видно, что электроны переходят только из ионов J^- к ионам Fe^{+++}, причем последние превращаются в ионы Fe^{++}, а ионы J^- — в нейтральные атомы иода, образующие затем молекулы J_2; ионы же хлора и водорода в результате реакции не изменяются. Таким образом, в действительности восстанавливается не хлорное железо в хлористое, а ионы Fe^{+++} в ионы Fe^{++}, окисляется же не иодистый водород, а ионы J^- в атомы иода.

Из разобранных примеров можно сделать следующие выводы:

1. Сущность окисления заключается в потере электронов атомами или ионами окисляющегося вещества, а сущность восстановления — в присоединении электронов к атомам или ионам восстанавливающегося вещества. Поэтому в настоящее время всякий процесс, при котором вещество теряет электроны, называется окислением; наоборот, присоединение электронов рассматривается как восстановление.

2. Окисление какого-либо вещества не может произойти без одновременного восстановления другого вещества, так как потеря электронов одними атомами или ионами связана с присоединением электронов к другим атомам или ионам. Например, при горении магния в кислороде или воздухе происходит окисление магния и одновременно восстановление кислорода; при взаимодействии водорода с окисью меди последняя (точнее, ион Cu^{++}) восстанавливается, а водород окисляется и т. д.

Таким образом, каждая реакция, сопровождающаяся перемещением электронов, является единством двух противоположных процессов — окисления и восстановления. Вот почему в настоящее время все такие реакции принято называть окислительно-восстановительными.

Вещества, атомы или ионы которых присоединяют в процессе реакции электроны, называют **окислителями**, а вещества, отдающие электроны, — **восстановителями**.

Окислитель во время реакции отнимает электроны от окисляющегося вещества и сам при этом восстанавливается. Наоборот, восстановитель, теряя электроны, окисляется. Так, например, при взаимодействии хлорного железа и иодистого водорода (см. выше) окислителем является ион Fe^{+++}, который, присоединяя один электрон, восстанавливается в ион Fe^{++}, а восстановителем — ион J^-, отдающий один электрон и окисляющийся в атом иода.

Это можно наглядно представить, если выразить процесс окисления и процесс восстановления отдельными «электронными» уравнениями (см. стр. 121):

$$\underset{\text{восстановитель}}{J^-} - e^- = J \quad \text{(процесс окисления)}$$

$$\underset{\text{окислитель}}{Fe^{+++}} + e^- = Fe^{++} \quad \text{(процесс восстановления)}$$

Описанные в § 61 реакции получения водорода из воды и из кислот действием на них некоторых металлов тоже являются реакциями окисления — восстановления. При всех этих реакциях атомы металлов, отдавая электроны, служат восстановителями, а ионы водорода, приобретая электроны, — окислителями. Например, при реакции

$$\overset{2e^-}{\overbrace{Zn + H}}{}_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Zn — восстановитель, ионы H^+ — окислители.

Следовательно, водород, который мы рассматривали раньше (см. § 62) как восстановитель, действует в качестве окислителя, когда он находится в виде положительно заряженных ионов *.

Переход электронов при окислительно-восстановительных реакциях от одних атомов или ионов к другим, естественно, сопровождается изменением валентности участвующих в реакции элементов. Изменение валентности является характерным признаком, по которому сразу можно определить, является ли данная реакция окислительно-восстановительной. Так как окисление заключается в потере электронов атомами или ионами, а восстановление — в присоединении их, то *при окислении алгебраическая величина валентности повышается* (т. е. увеличивается положительная ва-

---

* При взаимодействии с активными металлами атомы водорода тоже являются окислителями, отнимая электроны и превращаясь в отрицательные ионы H^- (см. стр. 199).

лентность или уменьшается отрицательная), *при восстановлении — понижается.* В этом легко убедиться, рассмотрев в приведенных выше примерах изменение валентности окисляющихся и восстанавливающихся атомов или ионов. Например, при взаимодействии между хлорным железом и иодистым водородом валентность железа (заряд ионов Fe^{+++}) понижается с +3 до +2, а валентность иода (заряд ионов J^{-}) повышается от —1 до 0 у свободного иода и т. д.

ГЛАВА X

ВОДА. РАСТВОРЫ

ВОДА

65. Вода в природе. Вода — самое распространенное на земле вещество. Почти $^3/_4$ поверхности земного шара покрыто водой, заполняющей все природные водоемы и образующей океаны, моря, реки и озера. Много воды находится в газообразном состоянии в виде паров в атмосфере; огромными массами снега и льда лежит вода круглый год на вершинах высоких гор и в полярных странах. Не только на поверхности земли, но и в ее недрах находится вода, пропитывающая почву и различные горные породы и дающая начало источникам и ключам.

Природная вода никогда не бывает совершенно чистой. Наиболее чистой является дождевая вода, но и она содержит различные примеси, которые захватывает из воздуха, например растворенные газы, пыль, микроорганизмы.

Попадая на землю, дождевая вода отчасти стекает в ручьи и реки, отчасти впитывается почвой и различными породами, образуя так называемые грунтовые воды. Просачиваясь сквозь верхние слои земли, вода растворяет по пути различные вещества. Поэтому колодезная, ключевая, речная и озерная вода всегда содержит растворенные вещества. Количество этих веществ в различных пресных водах весьма неодинаково, но в общем колеблется от 0,01 до 0,05%.

Морская вода содержит до 4% растворенных веществ, главную массу которых составляет поваренная соль. В воде океанов находится 3,5% солей, в воде морей — в зависимости от многоводности впадающих в них рек — от 0,5 до 3,9% (Средиземное море — 3,9%, Черное море — 1,8%, Балтийское море — 0,5%).

Вода, содержащая большое количество солей кальция и магния, называется *жесткой* в отличие от *мягкой* воды, например дождевой, в которой растворенных веществ немного. Жесткая вода дает мало пены с мылом, в ней плохо развариваются мясо и овощи, а на стенках котлов она образует много накипи.

Кроме растворимых примесей, природная вода всегда содержит во взвешенном состоянии твердые частицы песка, глины, остатки растений и животных, а также всевозможные микроорганизмы. Среди последних могут быть и болезнетворные, которые, попадая в организм человека и животных, вызывают различные заболева-

ния. Чтобы освободить воду от взвешенных в ней частиц, ее подвергают фильтрованию сквозь слой какого-нибудь пористого вещества, например угля, обожженной глины и т. п. При фильтровании воды в большом масштабе пользуются исключительно фильтрами из песка и гравия. Фильтры задерживают также бо́льшую часть бактерий. Кроме того, для обеззараживания питьевой воды ее хлорируют. Для полной стерилизации воды требуется не более 0,7 *г* хлора на 1 *т* воды.

Фильтрованием можно удалить из воды только нерастворимые примеси. Совершенно чистую воду, не содержащую также и растворенных веществ, получают путем перегонки (дистилляции).

66. Физические свойства воды. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, не имеющую ни запаха, ни вкуса. В отличие от большинства других веществ, плотность которых при охлаждении непрерывно увеличивается, вода обладает при 4 °C наибольшей плотностью. Как выше, так и ниже этой температуры плотность воды меньше. Указанная аномалия воды имеет очень большое значение. Благодаря ей глубокие водоемы не промерзают зимой до дна и в них сохраняется жизнь.

Не меньшее значение в жизни природы имеет и другая аномалия воды — из всех твердых и жидких веществ вода имеет наибольшую теплоемкость. Поэтому в зимнее время она медленно остывает, а летом медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

Весовой состав воды выражается следующими числами: 11,11% водорода и 88,89% кислорода. Отсюда простейшая формула воды будет H_2O. Определение молекулярного веса воды по плотности ее пара при высоких температурах дает величину, равную 18, что отвечает простейшей формуле. Однако с приближением к точке кипения воды плотность пара слегка увеличивается и молекулярный вес получается несколько больше 18. Молекулярный вес жидкой воды, определяемый путем растворения ее в подходящих растворителях по методу, описанному в § 76, тоже оказывается более высоким, чем можно было бы ожидать на основании простейшей формулы. Все эти факты привели к заключению, что жидкая вода наряду с простыми молекулами H_2O и в равновесии с ними содержит более сложные молекулы, состав которых выражается общей формулой $(H_2O)_x$. Такое соединение простых молекул в более сложные, не вызывающее изменения химической природы вещества, носит название а с с о ц и а ц и и молекул.

Ассоциация молекул обусловливается, вообще говоря, их полярностью, вследствие которой молекулы притягиваются друг к другу своими разноименными полюсами, образуя удвоенные, утроенные и так далее молекулы (рис. 56). Но для воды основной причиной ассоциации является образование так называемых «водородных» связей между молекулами.

Исследованиями установлено, что атом водорода, ковалентно связанный с атомом сильно электроотрицательного элемента (особенно фтора или кислорода), может вступать в связь еще с другим атомом такого же элемента. Эта вторая связь и называется водородной связью.

Такая особенность водородного атома обусловливается тем, что, отдавая свой единственный электрон на образование связи с сильно электроотрицательным элементом, он остается в виде ядра очень малого размера, почти лишенного электронной оболочки. Поэтому он не испытывает отталкивания от электронной оболочки другого атома, а наоборот, притягивается ею и может вступать с ней во взаимодействие.

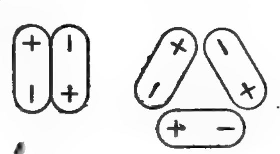


Рис. 56. Ассоциация полярных молекул.

В жидкой воде водородная связь образуется между атомом водорода одной молекулы воды и атомом кислорода другой молекулы воды согласно схеме

```
···O     H   H···O
  /  \    \ /   /  \
 H    H···O    H    H···
```

в которой водородные связи отмечены точками. Таким же путем образуются в воде и более сложные молекулярные агрегаты.

Наибольшей устойчивостью обладают удвоенные молекулы $(H_2O)_2$, образование которых, по-видимому, сопровождается возникновением двух водородных связей:

```
  O···H   H
 /  \    \ /
H    H···O
```

Ассоциацией молекул воды могут быть объяснены и те аномалии в ее свойствах, о которых мы говорили выше. Предполагают, что при 0 °С вода в значительной мере состоит из молекул $(H_2O)_3$. При нагревании от 0 до 4 °С утроенные молекулы диссоциируют с образованием молекул $(H_2O)_2$, которые сообщают воде бо́льшую плотность, вероятно вследствие наличия в них двух водородных связей. Дальнейшее нагревание ведет к распаду двойных молекул на простые, и плотность воды постепенно уменьшается. Но даже при 100 °С вода и водяной пар еще содержат некоторое количество двойных молекул, вследствие чего плотность водяного пара при 100 °С не вполне отвечает простейшей формуле воды H_2O.

Большая теплоемкость воды также может быть объяснена диссоциацией сложных молекул при нагревании. Так как процесс диссоциации сопровождается поглощением тепла, то при нагревании воды тепло расходуется не только на повышение температуры, но и на разложение ассоциированных молекул.

Водяной пар. Как и всякая жидкость, находящаяся в открытом сосуде, вода более или менее быстро испаряется. Если же поместить жидкость в замкнутое пространство, пустое или уже занятое каким-либо газом, то она будет испаряться лишь до тех пор, пока между нею и образующимся из нее паром не установится динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько же молекул испаряется, сколько и переходит обратно в жидкость. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, из которой он образовался, называется насыщенным. Давление его при данной температуре у различных жидкостей различно. Например, при 20 °С давление насыщенного пара воды равно 17,4 *мм рт. ст.*, спирта — 43,9 *мм рт. ст.*, эфира — 442 *мм рт. ст.* и т. д.

Испарение — эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие между жидкостью и ее паром в сторону парообразования и давление пара увеличивается.

Давление водяного пара при различных температурах выражается следующими цифрами:

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Давление, *мм рт. ст.*	4,6	17,4	55,0	149,2	355,5	760

Когда давление пара какой-либо жидкости достигает величины внешнего давления, жидкость закипает. Температура кипения воды при нормальном атмосферном давлении равна 100 °С, потому что при этой температуре давление водяного пара равно 760 *мм рт. ст.*

Превращение воды в пар сопровождается поглощением большого количества тепла. Так, чтобы превратить один моль воды, имеющей температуру 100 °С, в пар при той же температуре, надо затратить 9,7 *ккал*. При обратном превращении пара в воду это же количество тепла выделяется.

Лед. Если охлаждать воду, имеющую температуру 0 °С и находящуюся под обыкновенным давлением, то вода переходит в твердое состояние — лед. Наоборот, если нагревать лед, имеющий температуру 0 °С, то он тает, превращаясь в воду. Смесь воды и льда остается при 0 °С без изменения, если она не получает тепла и не отдает его во внешнее пространство. На этом основании *температуру замерзания или, что то же, температуру плавления можно определить как такую температуру, при которой жидкость находится в равновесии с твердой фазой того же вещества.*

При замерзании воды на каждый моль последней выделяется 1,42 *ккал* тепла. Столько же тепла поглощается при таянии соответствующего количества льда.

Переход воды в лед сопровождается значительным увеличением объема, вследствие чего плотность льда равна только 0,92 *г/см³*, т. е. лед легче воды. С увеличением давления температура перехода

воды в лед сначала понижается (например, под давлением 615 *атм* вода замерзает только при минус 5 °С), но затем (после 2000 *атм*) начинает повышаться и при очень больших давлениях становится выше 0 °С. Исследования показали, что под давлением выше 2000 *атм*, кроме обыкновенного льда, могут существовать еще четыре различных формы льда с плотностью больше 1 *г/см*³.

Лед, как и вода, может испаряться. В замкнутом пространстве испарение льда продолжается до тех пор, пока давление образующегося из него пара не достигнет некоторой определенной для данной температуры величины. Давление пара льда при 0,01 °С такое же, как и давление водяного пара при 0,01 °С, т. е. равно 4,6 *мм рт. ст.* С понижением температуры давление пара льда быстро уменьшается: при минус 20 °С оно равняется только 0,8 *мм рт. ст.*, а при минус 50 °С составляет всего 0,3 *мм рт. ст.* Поэтому испарение льда идет гораздо медленнее, чем испарение воды.

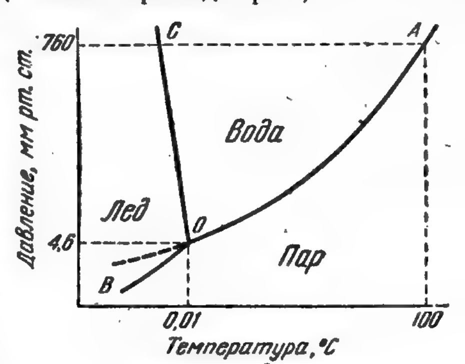


Рис. 57. Диаграмма состояния воды.

Показанная выше зависимость между давлением водяного пара и температурой, а также условия одновременного существования воды в различных фазах могут быть наглядно представлены при помощи так называемой **диаграммы состояния воды** (рис. 57).

На этой диаграмме линия *OA* представляет кривую давления паров воды, а линия *OB* — кривую давления паров льда. Точки кривой *OA* показывают, при каких температурах и давлениях могут одновременно существовать в равновесии вода и пар; точки кривой *OB* определяют условия равновесия между льдом и паром. Обе кривые пересекаются в точке *O*, указывающей температуру и давление, при которых могут находиться в равновесии все три фазы. Поэтому точка *O* называется **тройной точкой**; ей отвечает давление 4,6 *мм рт. ст.* и температура +0,01° С. Кривая *OC* показывает влияние давления на точку плавления льда. Каждой ее точке соответствует определенное давление и определенная температура, при которых лед и вода находятся в равновесии. Кривые *OA*, *OB* и *OC* делят всю площадь диаграммы на три области, из которых каждая соответствует устойчивости только одного из трех агрегатных состояний воды. При температурах и давлениях, отвечающих точкам, лежащим в области *AOC*, вода может существовать только в жидком состоянии. Точно так же точки областей, отмеченных на диаграмме словами «лед» и «пар», определяют те температуры

и давления, при которых возможно существование только твердой или только газообразной фазы.

67. Химические свойства воды. Из химических свойств воды прежде всего следует отметить большую устойчивость ее молекул по отношению к нагреванию. Однако при температурах выше 1000 °C водяной пар начинает заметно диссоциировать на водород и кислород:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - 136{,}8 \textit{ ккал}$$

Так как этот процесс проходит с поглощением тепла, то, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры должно сдвигать равновесие вправо. Однако даже при 2000 °C степень диссоциации составляет только 1,8%. При охлаждении ниже 1000 °C равновесие практически почти полностью сдвигается в сторону образования воды; при обыкновенной температуре свободных молекул водорода и кислорода остается такое ничтожное количество, что мы не можем их обнаружить.

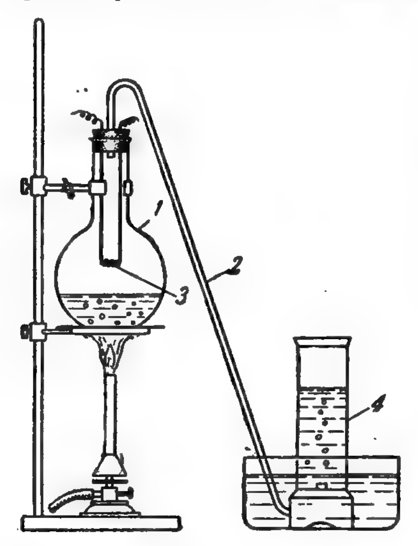


Рис. 58. Прибор для демонстрации диссоциации воды при высоких температурах:

1 — колба; *2* — газоотводная трубка; *3* — платиновая спираль; *4* — цилиндр для сбора продуктов диссоциации воды.

Для определения степени диссоциации вещества при какой-нибудь высокой температуре применяют различные методы. Один из них основан на так называемом «замораживании равновесия». Если образовавшиеся при высокой температуре продукты диссоциации быстро охладить, то равновесие не успевает сразу сместиться, а затем уже не смещается ввиду крайне малой скорости реакции при низкой температуре. Таким образом, сохраняется соотношение между веществами, существовавшее при высокой температуре. Это соотношение может быть определено путем анализа.

Диссоциацию воды при высокой температуре наглядно показывает следующий опыт. В колбу *1* (рис. 58) наливают немного воды и закрывают ее резиновой пробкой, сквозь которую пропущена газоотводная трубка *2* и две толстые медные проволоки, соединенные между собой тонкой платиновой спиралью *3*. Воду в колбе доводят до кипения и, когда весь воздух из колбы будет вытеснен водяным паром, подводят конец газоотводной трубки под наполненный водой цилиндр *4*. После этого сильно накаливают платиновую спираль, пропуская сквозь нее электрический

ток. Тотчас же из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, постепенно заполняющие цилиндр. Когда цилиндр наполнится газом, вынимают его из воды и подносят к пламени. Происходит взрыв, свидетельствующий о том, что в цилиндре был гремучий газ.

Несмотря на устойчивость при нагревании, вода является весьма реакционноспособным веществом. Окислы многих металлов и металлоидов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; многие соли образуют с водой кристаллогидраты; наиболее активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода и т. д. С другими реакциями, в которых участвует вода, мы ознакомимся в дальнейшем.

Тяжелая вода. При электролизе обыкновенной воды, содержащей наряду с молекулами H_2O также незначительное количество молекул D_2O, образованных тяжелым изотопом водорода, разложению подвергаются преимущественно молекулы H_2O. Поэтому при длительном электролизе воды остаток постепенно обогащается молекулами D_2O. Из такого остатка после многих повторных электролизов и перегонки Льюису и Макдональду в 1933 г. удалось выделить в чистом виде небольшое количество воды, состоящей почти на 100% из молекул D_2O и получившей название «тяжелой воды».

По своим свойствам тяжелая вода существенно отличается от обыкновенной воды (табл. 7).

Таблица 7

Некоторые константы обыкновенной и тяжелой воды

Наименование константы	Обыкновенная вода (H_2O)	Тяжелая вода (D_2O)
Молекулярный вес	18	20
Темп. замерзания, °С	0	3,8
Темп. кипения, °С	100	101,4
Плотность при 20 °С, *г/см*³	0,9982	1,1056
Температура максимальной плотности, °С	4	11,6

Тяжелая вода хуже растворяет соли, чем обыкновенная вода. Особенно резко заметно различие в свойствах тяжелой и обыкновенной воды при химических реакциях: реакции с тяжелой водой идут гораздо медленнее, чем с легкой. При исследовании влияния тяжелой воды на жизненные процессы было обнаружено ее сильное биологическое действие на некоторые организмы.

Тяжелая вода получила практическое применение в качестве замедлителя реакции в ядерных реакторах.

РАСТВОРЫ

Растворы имеют весьма важное значение в жизни и практической деятельности человека. Достаточно указать, что процессы усвоения пищи человеком и животными связаны с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важней-

шие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т. д.). Наконец, все производства, в основе которых лежат химические процессы, связаны в той или иной мере с использованием различных растворов. Повседневно сталкиваясь с растворами, человек давно интересовался их свойствами, однако основные закономерности, определяющие поведение растворов, были установлены только в восемнадцатом веке.

68. Характеристика растворов. Раствором называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в довольно широких пределах. Наиболее важный вид растворов — это жидкие растворы, рассмотрению которых и посвящается настоящий раздел.

Всякий раствор состоит из растворенного вещества и р а с т в о р и т е л я, т. е. среды, в которой это вещество равномерно распределено в виде молекул или еще более мелких частиц — ионов. Однако не всегда легко определить, какое вещество является растворителем и какое — растворенным веществом. Обычно растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем, конечно, является вода). Если оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Однородность растворов делает их сходными с химическими соединениями. Выделение тепла при растворении некоторых веществ тоже указывает на известного рода химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом. Отличие растворов от химических соединений состоит в том, что состав последних постоянен, а состав раствора, приготовленного из данных компонентов, может иногда изменяться в довольно широких пределах. Кроме того, в свойствах раствора можно обнаружить многие свойства его отдельных компонентов, чего не наблюдается в случае химического соединения. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, однако от последних они резко отличаются своей однородностью. Таким образом, растворы занимают промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями.

69. Процесс растворения. Чтобы приготовить раствор какого-либо вещества, достаточно оставить это вещество в соприкосновении с растворителем в течение некоторого времени. При этом большинство твердых веществ, а также все газы растворяются лишь до известного предела. Так, например, если в 100 *г* воды, имеющей комнатную температуру, всыпать более 36 *г* хлористого натрия, то сколько бы времени мы ни взбалтывали воду с солью,

вся соль не растворится. Такой раствор, в котором взятое вещество даже при продолжительном взбалтывании больше не растворяется, называется насыщенным раствором при данной температуре.

Самый процесс растворения твердого вещества в жидкости протекает, по-видимому, следующим образом. Как известно, молекулы всякого вещества находятся в движении, причем в твердых веществах это движение носит колебательный характер. Когда мы вносим твердое вещество в жидкость, в которой оно может растворяться, от поверхности его в результате взаимодействия с молекулами растворителя постепенно отрываются отдельные молекулы. Последние благодаря диффузии равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности твердого вещества вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой — притяжением со стороны молекул растворителя. Этот процесс должен был бы продолжаться до полного растворения любого количества твердого вещества, если бы одновременно не имел места обратный процесс — кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Понятно, что выделение молекул из раствора будет идти тем быстрее, чем больше концентрация раствора. А так как последняя по мере растворения вещества все увеличивается, то, наконец, наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Тогда устанавливается динамическое равновесие

$$\textit{вещество нерастворенное} \rightleftarrows \textit{вещество в растворе}$$

при котором в единицу времени столько же молекул растворяется, сколько и выделяется обратно из раствора. При таких условиях концентрация раствора перестает увеличиваться, т. е. раствор становится насыщенным.

Отсюда следует, что *насыщенный раствор — это такой раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества.*

70. Концентрация растворов. Для получения насыщенного раствора к растворителю прибавляют растворяемое вещество в таком количестве, чтобы часть его осталась нерастворенной. Насыщенными растворами приходится пользоваться сравнительно редко. В большинстве случаев употребляют растворы ненасыщенные, т. е. с меньшей концентрацией растворенного вещества, чем в насыщенном растворе.

Концентрацией раствора называется *весовое (или, в случае газов, объемное) содержание растворенного вещества в определенном весовом количестве или в определенном объеме раствора.* Растворы

с большой концентрацией растворенного вещества называются **концентрированными**, с малой — **разбавленными**.

Не следует смешивать понятия «концентрированный» и «насыщенный». Концентрированный раствор отнюдь не обязательно должен быть насыщен. Например, раствор, содержащий 20 *г* KNO_3 на 100 *г* воды, является довольно концентрированным раствором, но если температура его 20 °С, то он еще далеко не насыщенный. Для получения насыщенного раствора при этой температуре нужно было бы взять 31,5 *г* селитры на 100 *г* воды.

Насыщенный раствор может быть очень разбавленным, если данное вещество мало растворимо. В качестве примера можно указать на насыщенный раствор гипса, который при 20 °С содержит только 0,21 *г* гипса в 100 *г* раствора.



Рис. 59. Мерная колба.

Концентрацию растворов можно выражать различным образом. В химической практике наиболее употребительны три способа выражения концентраций:

1. *В процентах растворенного вещества по отношению ко всему количеству раствора.* Например, 15%-ный раствор поваренной соли — это такой раствор, в 100 *г* которого содержится 15 *г* соли и 85 *г* воды.

2. *Числом молей растворенного вещества в одном литре раствора.* Растворы с выраженной таким способом концентрацией называются **молярными**. Они обозначаются буквой *М*, впереди которой ставится коэффициент, показывающий «молярность» раствора, т. е. число молей, содержащихся в одном литре раствора. Например, 2 *М* раствор содержит в одном литре два моля растворенного вещества, 0,3 *М* раствор содержит в одном литре три десятых моля и т. д.

Чтобы приготовить раствор определенной молярности, например 0,5 *М* раствор соды Na_2CO_3, поступают следующим образом. Отвесив полмоля соды, т. е. 53 *г* (молекулярный вес Na_2CO_3 равен 106), вносят ее в литровую мерную колбу, на шейке которой чертой отмечен объем, точно равный одному литру (рис. 59). Затем в колбу наливают столько воды, чтобы вся сода растворилась, после чего доливают колбу водой до метки.

Пользоваться молярными растворами удобно, так как при одинаковой молярности равные объемы растворов содержат одинаковое число молекул растворенного вещества.

Иногда концентрацию раствора выражают числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 *г* растворителя. Такие растворы в отличие от молярных называются **моляльными**.

3. *Числом грамм-эквивалентов * растворенного вещества в одном литре раствора.* Такие растворы носят общее название н о р м а л ь н ы х р а с т в о р о в.

Раствор, содержащий в литре один грамм-эквивалент растворенного вещества, называется однонормальным или, просто, н о р м а л ь н ы м раствором и обозначается буквой «н». Если раствор содержит 0,5 грамм-эквивалента в одном литре, то он называется полунормальным (0,5 н.), если содержит 0,1 грамм-эквивалента,— децинормальным (0,1 н.) и т. д.

При приготовлении нормальных растворов сложных веществ — кислот, оснований и солей — следует иметь в виду, что эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на основность, т. е. на число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться металлами.

Эквивалент основания равен его молекулярному весу, деленному на валентность соответствующего металла.

Что же касается солей, то для нахождения их эквивалентов молекулярный вес соли делят на число атомов металла в ее молекуле и на валентность этого металла.

Например:

Эквивалент	HNO_3	(мол. вес 63)	равен	$63 : 1 = 63$
»	H_2SO_4	(мол. вес 98)	»	$98 : 2 = 49$
»	$Ca(OH)_2$	(мол. вес 74)	»	$74 : 2 = 37$
»	$Al_2(SO_4)_3$	(мол. вес 342)	»	$342 : (2 \cdot 3) = 57$

Нормальные растворы широко применяются в химии при проведении реакций между растворенными веществами. Пользуясь нормальными растворами, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Так как весовые количества реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентам, то для реакции всегда нужно брать такие объемы растворов, которые содержали бы одинаковое число грамм-эквивалентов растворенных веществ. При одинаковой нормальности растворов эти объемы, очевидно, будут равны между собой, при различной — обратно пропорциональны нормальностям.

Если объем затрачиваемых на реакцию растворов обозначить через V_1 и V_2, а их нормальности, т. е. концентрации, выраженные в грамм-эквивалентах на литр, соответственно через c_1 и c_2, то зависимость между этими величинами выразится пропорцией

$$V_1 : V_2 = c_2 : c_1$$

или

$$V_1c_1 = V_2c_2$$

* Грамм-эквивалентом называется количество граммов вещества, равное его эквиваленту.

На основании этой зависимости можно не только вычислять требуемые для проведения реакций объемы растворов, но и обратно по объемам затраченных на реакцию растворов находить их концентрации, а следовательно, и весовые количества прореагировавших веществ.

Пример 1. Сколько миллилитров 0,3 н. раствора хлористого натрия надо прибавить к 150 *мл* 0,16 н. раствора азотнокислого серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлористого серебра?

Составляем пропорцию

$$0{,}3 : 0{,}16 = 150 : x$$

откуда

$$x = \frac{0{,}16 \cdot 150}{0{,}3} = 80 \text{ мл}$$

Пример 2. Для нейтрализации 40 *мл* раствора серной кислоты потребовалось прибавить к ним 24 *мл* 0,2 н. раствора щелочи. Определить, сколько граммов H_2SO_4 содержалось во взятом объеме раствора.

Обозначив неизвестную нормальность раствора серной кислоты через *x*, составляем пропорцию

$$40 : 24 = 0{,}2 : x$$

откуда

$$x = \frac{24 \cdot 0{,}2}{40} = 0{,}12$$

Так как грамм-эквивалент серной кислоты (мол. вес 98) равняется $\frac{98}{2} = 49$, то, очевидно, в литре 0,12 н. раствора содержится $49 \cdot 0{,}12 = 5{,}88$ *г* H_2SO_4. Количество серной кислоты, содержащееся в 40 *мл* раствора, находим из пропорции

$$1000 : 40 = 5{,}88 : x$$

откуда

$$x = \frac{40 \cdot 5{,}88}{1000} = 0{,}2352 \text{ г}$$

На измерении объемов растворов, затрачиваемых на реакцию, основан метод количественного определения веществ, получивший название о б ъ е м н о г о а н а л и з а.

Точное измерение объемов растворов производится при помощи бюреток (рис. 60), представляющих собой стеклянные трубки, нижний конец которых сужен и снабжен краном для выпускания жидкости или стеклянным наконечником, присоединенным к бюретке посредством резиновой трубочки с зажимом. На трубках нанесены деления, отмечающие обычно десятые доли миллилитра. Если требуется сразу отмерить определенный объем жидкости, то пользуются пипетками (рис. 61).

Для объемных определений необходимо, чтобы конец взаимодействия между растворенными веществами обнаруживался каким-либо достаточно резким внешним признаком, например изменением окраски раствора. С этой целью к исследуемому раствору

обычно прибавляют небольшое количество так называемого и н д и к а т о р а — вещества, которое, не влияя на направление процесса, резко изменяет свою окраску в тот момент, когда избыток находящегося в растворе одного вещества заменяется ничтожным избытком другого. Так, например, при реакции между кислотой и щелочью индикатором может служить раствор лакмуса, изменяющий свою окраску при переходе от кислой среды к щелочной и обратно.

Определение выполняется следующим образом. В небольшой стаканчик при помощи пипетки отмеривают определенный объем исследуемого раствора и прибавляют к нему несколько капель раствора индикатора. Подставив стаканчик под бюретку, понемногу выпускают из нее в стаканчик второй раствор, концентрация которого точно известна. Прибавление раствора из бюретки производят до момента изменения окраски индикатора. Затем по делениям на бюретке устанавливают объем выпущенного раствора. Концентрацию исследуемого раствора рассчитывают на основании соотношения между объемами затраченных на реакцию растворов (см. пример 2).

При объемном анализе концентрацию растворов часто выражают числом граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 *мл* раствора. Выраженная таким образом концентрация называется т и т р о м раствора. Отсюда и самый метод определения концентрации, описанный выше, называется т и т р о в а н и е м.

Рис. 60. Бюретка.

Рис. 61. Пипетка.

71. Растворимость. Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора.* Поэтому численно растворимость может быть выражена теми же способами, что и концентрация, например в процентах растворенного вещества или в молях на один литр раствора. Очень часто растворимость выражают также числом граммов вещества, растворяющихся в 100 *г* растворителя.

Растворимость различных веществ в воде колеблется в широких пределах. Если в 100 *г* воды при комнатной температуре растворяется более 10 *г* вещества, то такое вещество принято называть

хорошо растворимым; если растворяется менее 1 *г* вещества — малорастворимым и, наконец, практически нерастворимым, если в раствор переходит менее 0,01 *г* вещества. Абсолютно нерастворимых веществ не существует.

С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается. Так, например, в 100 *г* воды могут растворяться следующие количества калийной селитры:

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость, *г*	13,5	31,5	64	110	169	247

Изменение растворимости с повышением температуры обычно происходит неравномерно и для каждого вещества различно.

Зависимость между растворимостью и температурой очень удобно изображать графически. На рис. 62 приведено несколько характерных кривых растворимости. Резко поднимающиеся вверх кривые растворимости калийной селитры KNO_3, азотнокислого свинца $Pb(NO_3)_2$ и азотнокислого серебра $AgNO_3$ показывают, что с повышением температуры растворимость этих веществ быстро увеличивается. Наоборот, растворимость хлористого натрия лишь незначительно изменяется по мере повышения температуры, что показывает почти горизонтальная кривая растворимости этой соли. Более сложный вид имеет кривая растворимости сернокислого натрия (рис. 63). До 32 °С эта кривая круто поднимается кверху, указывая на быстрое увеличение растворимости. При 32 °С происходит резкий излом кривой, после чего она идет несколько вниз. Следовательно, сернокислый натрий обладает наибольшей растворимостью при 32 °С.

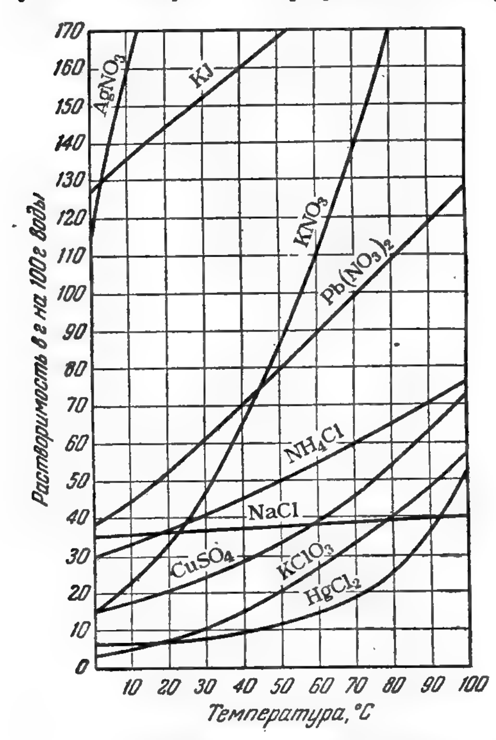


Рис. 62. Кривые растворимости различных солей.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, т. е. смеши-

ваются друг с другом в любых пропорциях, как, например, спирт и вода, другие — взаимно растворяются лишь до известного предела.

Так, если взболтать эфир с водой, то образуется два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор воды в эфире, а нижний — насыщенный раствор эфира в воде. В большинстве подобных случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

В отличие от твердых веществ и жидкостей растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Если оставить в теплой комнате стакан с холодной водой, то внутренние стенки его покрываются пузырьками газа — это воздух, который был растворен в воде, выделяется из нее вследствие нагревания. Кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух (поэтому кипяченая вода имеет иной вкус, чем сырая).

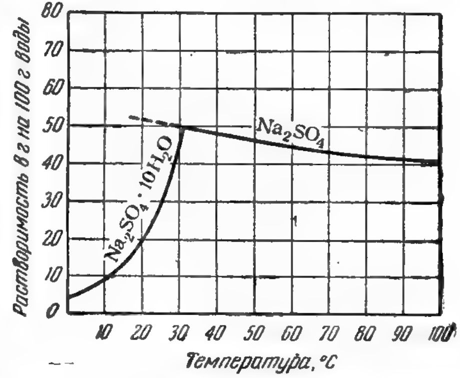


Рис. 63. Кривая растворимости сернокислого натрия.

Кроме температуры, на растворимость газов большое влияние оказывает давление, при котором находится газ. Молекулы газа, находящегося над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в жидкости со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы в свою очередь время от времени ударяются о поверхность жидкости изнутри и вылетают наружу. По мере того как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, скорость их выделения, т. е. число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока, наконец, не сравняется со скоростью растворения. Тогда установится состояние равновесия, т. е. жидкость станет насыщенной газом:

$$\text{газ над жидкостью} \rightleftarrows \text{газ растворенный}$$

Если теперь увеличить давление газа, например, в два раза, то во столько же раз увеличится и концентрация его молекул над жидкостью, а следовательно, и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении снова установилось

равновесие, концентрация растворенных молекул, очевидно, тоже должна увеличиться вдвое.

Таким образом, мы приходим к выводу, который известен под названием закона Генри:

Масса газа, растворенного в данном объеме жидкости, прямопропорциональна давлению газа *.

Например, в 100 *мл* воды при 0 °С и нормальном давлении растворяется 0,335 *г* двуокиси углерода, а при увеличении давления вдвое — 0,670 *г*. Но так как пропорционально давлению увеличивается и плотность газа, то эти 0,670 *г* будут занимать при удвоенном давлении такой же объем, как 0,335 *г* при нормальном давлении. Следовательно: *объем газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления*. Поэтому растворимость газов обычно выражают не в граммах, а в миллилитрах, указывая объем газа, растворяющийся при данной температуре в 100 *мл* растворителя.

Данные о растворимости некоторых газов в воде при нормальном давлении приведены в табл. 8.

Таблица 8

Растворимость газов в воде

Газ	Растворимость газа в 100 *мл* воды, *мл*	
	при 0 °С	при 20 °С
Водород	2,14	1,78
Кислород	4,96	3,17
Азот	2,33	1,51
Двуокись углерода	180	89
Хлор	151	230
Метан	5,56	3,51

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется не общим давлением смеси, а парциальным давлением растворяющегося газа. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете растворимости газов, находящихся в смеси с другими газами.

Положим, например, что требуется рассчитать состав растворенного в воде воздуха. Если принять округленно, что атмосферный воздух содержит по объему $^1/_5$ часть кислорода и $^4/_5$ части азота, то при общем давлении в 1 *атм* парциальное давление кислорода будет равно 0,2 *атм*, а азота — 0,8 *атм*. При нормальном давлении и температуре 20 °С в 100 *мл* воды растворяется 3,17 *мл* кислорода и 1,51 *мл* азота. Следовательно, при давлении 0,2 *атм* должно раствориться 3,17 · 0,2 = 0,634 *мл* кислорода, измеренных при давлении в 1 *атм*; азота же при давлении 0,8 *атм* должно раствориться 1,51 · 0,8 = 1,208 *мл*. Таким образом, растворенный

* Закону Генри строго подчиняются лишь такие газы, растворимость которых сравнительно невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем.

в воде воздух будет содержать приблизительно 33% кислорода, т. е. значительно больше, чем атмосферный воздух.

Растворы газов в жидкостях следует хранить в герметически закупоренных склянках, так как иначе нельзя будет поддерживать над жидкостью то давление, при котором происходило ее насыщение газом: из открытой склянки газ диффундирует в воздух, давление его падает и растворенные молекулы газа постепенно выделяются из раствора.

72. Гидраты и кристаллогидраты. Растворение твердых веществ в жидкостях большей частью сопровождается поглощением тепла, вследствие чего только что приготовленный раствор имеет более низкую температуру, чем взятая для растворения жидкость.

Некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде едкого натра, поташа, безводной сернокислой меди происходит заметное повышение температуры. Выделяется тепло также при растворении некоторых жидкостей и всех газов.

Количество тепла, поглощающегося (или выделяющегося) при растворении одного моля вещества, называется *теплотой растворения этого вещества.*

Теплота растворения имеет отрицательное значение, если при растворении поглощается тепло, и положительное — в случае выделения тепла. Например, теплота растворения азотнокислого аммония равна —6,4 *ккал*, глауберовой соли —18,76 *ккал*, едкого кали + 12,8 *ккал* и т. д.*.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всей массе растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому само по себе растворение должно было бы сопровождаться поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит какое-то химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется больше тепла, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

Действительно, применяя различные методы исследования, удалось показать, что при растворении многих веществ молекулы их связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения, так называемые с о л ь в а т ы (от латинского solvere — растворять). В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются г и д р а т а м и, а самый процесс их образования — г и д р а т а ц и е й.

---

* Значения теплот растворения несколько изменяются в зависимости от количества взятого растворителя и температуры, при которой происходит растворение. Приведенные цифры относятся к комнатной температуре и большому количеству воды (1 *моль* растворяемого вещества на 200—400 *моль* воды).

Образование сольватов обусловливается полярностью молекул растворяемого вещества, вследствие которой они притягивают к себе полярные молекулы растворителя. Понятно, что сольваты будут тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. А так как из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то наиболее устойчивыми будут, как правило, гидраты; практически приходится иметь дело главным образом с ними.

Предположение о существовании в водных растворах гидратов было высказано и обосновано в восьмидесятых годах прошлого столетия Менделеевым, который считал, что процесс растворения является не только физическим, как в то время принималось, но и химическим процессом; что вещества, растворяющиеся в воде, могут образовывать с ней различные соединения. Об этом свидетельствует прежде всего изучение теплот растворения. «Если бы растворение состояло в одном изменении физического состояния, то при газах развивалось бы, а при растворении твердых тел поглощалось бы столько тепла, сколько отвечает перемене состояния, в действительности же при растворении газа всегда отделяется большее количество тепла, а для твердых тел поглощается менее тепла, что зависит от того, что при нем совершается акт химического соединения, сопровождающийся отделением теплоты» *.

Подтверждением химизма процесса растворения является также тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в виде кристаллов, содержащих так называемую кристаллизационную воду (см. ниже), причем на каждую молекулу растворенного вещества приходится определенное число молекул воды. «Это, — писал Менделеев, — дает повод думать, что и в самых растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде» **.

Действительно, изучая зависимость плотностей растворов серной кислоты от ее концентрации, Менделеев обнаружил на кривых, выражающих эту зависимость, ряд перегибов, указывающих на существование в растворе определенных соединений серной кислоты с водой. Аналогичные данные были им получены для растворов хлористого кальция и некоторых других веществ.

Взгляды Менделеева на растворы и процесс растворения были изложены им в капитальном труде «Исследование водных растворов по удельному весу» и в его учебнике «Основы химии». В свое время они оспаривались многими учеными, особенно после появления теории электролитической диссоциации (см. гл. XII). Однако

* Д. И. Менделеев, Основы химии, т. I, Госхимиздат, 1947, стр. 65—66.

** Там же, стр. 75.

позднейшие исследования в этой области полностью подтвердили предположения Менделеева о существовании гидратов в растворах, и его гидратная, или «химическая», теория растворов, расширенная и согласованная с «физической» теорией Вант-Гоффа и Аррениуса, вошла в науку как составная часть общего учения о растворах.

Гидраты — довольно нестойкие соединения, во многих случаях разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название **кристаллогидратов**, а содержащаяся в них вода — **кристаллизационной** воды. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сернокислой меди (медный купорос), содержащий на одну грамм-молекулу $CuSO_4$ пять грамм-молекул воды, изображается формулой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; кристаллогидрат сернокислого натрия (глауберова соль)—формулой $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и т. д.*.

Прочность связи между веществом и кристаллизационной водой в отдельных кристаллогидратах весьма различна. Многие из них теряют кристаллизационную воду уже при комнатной температуре. Так, например, прозрачные кристаллы обыкновенной «бельевой» соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), если оставить их лежать на воздухе, очень легко «выветриваются», т. е., теряя воду, становятся тусклыми и постепенно рассыпаются в порошок. Для обезвоживания других кристаллогидратов требуется довольно сильное нагревание.

Произведем следующий опыт. Введем кристаллик медного купороса в торичеллиеву пустоту барометрической трубки. Кристалл тотчас начинает терять воду, и ртуть в трубке опускается до тех пор, пока давление образующегося водяного пара не достигнет определенной величины. Если повысить температуру, то кристалл теряет еще некоторое количество воды, давление пара увеличивается и ртуть опускается ниже. Наоборот, при понижении температуры часть воды снова вступает в соединение с солью, давление

* Согласно старой химической номенклатуре гидратами называются также продукты взаимодействия окислов с водой. Однако по своему строению гидраты окислов существенно отличаются от кристаллогидратов. В то время как в состав последних вода входит в виде целых молекул, при образовании гидратов окислов молекулы окисла и молекулы воды разрушаются и уже из их атомов строятся новые молекулы. Например, гидроокись кальция не содержит в себе молекул воды и рассматривается как соединение кальция с гидроксильными группами. Поэтому состав ее изображают формулой $Ca(OH)_2$, а не $CaO \cdot H_2O$.

пара уменьшается и ртуть поднимается. Таким образом, разложение медного купороса на безводную соль и воду представляет собой обратимый процесс. В замкнутом пространстве имеется равновесие:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + 5H_2O$$

При каждой температуре состоянию равновесия отвечает определенное давление образовавшегося водяного пара, которое называется д а в л е н и е м п а р а к р и с т а л л о г и д р а т а. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной соли, как и следует ожидать согласно принципу Ле Шателье, так как разложение кристаллогидрата сопровождается поглощением тепла; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

Давление пара различных кристаллогидратов не одинаково. Например, при 30 °С давление пара глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ равно 27 *мм рт. ст.*, медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ —12,5 *мм рт. ст.*, а хлористого бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — всего 4 *мм рт. ст.*

Атмосферный воздух всегда содержит водяные пары, обыкновенно около 60% того количества, которое необходимо для его насыщения. Те кристаллогидраты, давление пара которых больше давления пара, находящегося в воздухе, постепенно теряют свою воду при обыкновенной температуре, т. е. выветриваются; таковы глауберова соль, сода и др. Кристаллогидраты с меньшим давлением пара не обнаруживают разложения, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха. Например, зерненый хлористый кальций $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ употребляется для осушения газов именно потому, что давление его пара очень мало и он соединяется с водяным паром, переходя в более богатый водой гидрат $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Процесс образования гидратов протекает с выделением тепла. При растворении вещества, подвергающегося гидратации, общий тепловой эффект складывается из теплового эффекта собственно растворения и теплового эффекта гидратации. Так как первый из этих процессов эндотермический, а второй экзотермический, то общий тепловой эффект процесса растворения должен равняться алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных процессов и может быть как положительным, так и отрицательным. Отсюда следует, что, измерив отдельно теплоту растворения кристаллогидрата и теплоту растворения безводной соли *, можно рассчитать теплоту гидратации.

Пример. При растворении одного моля безводного хлористого кальция выделяется 18 *ккал*, а при растворении одного моля кристаллогидрата хло-

* Первая величина, очевидно, представляет собой теплоту растворения, так как в этом случае гидратация не происходит, поскольку растворяемое вещество уже гидратировано, а вторая величина — общий тепловой эффект растворения.

ристого кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ поглощается 4,56 *ккал*. Обозначив теплоту гидратации через Q, можно на основании сказанного выше написать:

$$Q - 4{,}56\ ккал = 18\ ккал$$

откуда

$$Q = 22{,}56\ ккал.$$

Таким образом, теплота гидратации $CaCl_2$ равна 22,56 *ккал/моль*

73. Пересыщенные растворы. Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обыкновенно выделяется в виде кристаллов. Однако если производить охлаждение осторожно и медленно, защитив при этом раствор от возможности попадания в него твердых частиц растворенного вещества извне, то выделения кристаллов может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Это явление было открыто и подробно изучено русским академиком Т. Е. Ловицем (1794 г.), который назвал такие растворы пересыщенными. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество тепла, так что сосуд с раствором заметно нагревается. Очень легко образуют пересыщенные растворы глауберова соль, бура, гипосульфит и др.

Из сказанного следует, что пересыщенные растворы являются неустойчивыми системами, способными к существованию только при отсутствии в растворе твердых частиц растворенного вещества. Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так наызваемых центров кристаллизации, от которых кристаллизация распространяется на всю массу раствора.

Так как кристаллы каждого вещества характеризуются совершенно определенным расположением образующих эти кристаллы частиц, то очевидно, что для возникновения центра кристаллизации необходимо, чтобы частицы, находящиеся в растворе в состоянии непрерывного беспорядочного движения, сгруппировались в какой-то точке раствора именно в том порядке, который характерен для кристаллов данного вещества. Может пройти довольно много времени, прежде чем такая группировка возникнет самопроизвольно.

ГЛАВА XI

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

74. Осмотическое давление. Изучение свойств разбавленных растворов показало, что между газообразным состоянием вещества и состоянием его в растворах существует большое сходство.

Как молекулы газа вследствие своего движения занимают наибольший объем, оказывая при этом давление на стенки сосуда, в котором газ заключен, так и молекулы растворенного вещества стремятся занять наибольший объем. Объем газа определяется размерами сосуда, а объем, в котором могут распределяться молекулы растворенного вещества, — объемом, занимаемым раствором. Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-нибудь вещества, например раствор сахара, а поверх него осторожно налить слой чистой воды, то постепенно молекулы сахара равномерно распределятся по всему объему жидкости. Это явление, как известно, называется *диффузией*; диффузия продолжается до тех пор, пока концентрация молекул сахара не станет одинаковой во всех слоях жидкости.

Равномерное распределение молекул сахара и воды во всем объеме жидкости может происходить двумя путями: или молекулы сахара, оставляя нижний слой воды, переходят в верхний, пока их концентрация в обоих слоях не сравняется, или молекулы воды проникают из верхнего слоя в нижний, пока не перемещаются равномерно с молекулами сахара. Окончательный результат, очевидно, в обоих случаях будет один и тот же. В действительности выравнивание концентрации идет обоими путями, т. е. происходит как движение молекул сахара в воду, так и движение молекул воды в раствор сахара.

Представим теперь, что вода и раствор сахара разделены пористой перегородкой, через которую могут свободно проходить молекулы воды, но не могут проникать молекулы сахара. Подобного рода «полупроницаемая» перегородка может быть получена, например, пропиткой глиняного пористого цилиндра раствором медного купороса с последующим погружением цилиндра в раствор железистосинеродистого калия. В результате такой обработки в порах цилиндра оседает железистосинеродистая медь и стенки цилиндра становятся полупроницаемыми.

Если в обработанный таким образом цилиндр налить раствор сахара и погрузить цилиндр в чистую воду, то выравнивание кон-

центраций (или, вернее, уменьшение концентрации раствора сахара) будет происходить только вследствие перемещения молекул воды. Последние в большем числе диффундируют в раствор, чем обратно; поэтому объем раствора будет постепенно увеличиваться, а концентрация сахара в нем уменьшаться. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется о с м о с о м. При достаточном количестве воды переход ее в раствор через полупроницаемую перегородку, строго говоря, должен продолжаться бесконечно, если этому не воспрепятствует какая-нибудь сила, действующая в противоположном направлении.

Возьмем сосуд с полупроницаемыми стенками, переходящий вверху в длинную узкую вертикальную трубку (рис. 64). Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд с чистым растворителем. Вследствие осмоса объем раствора будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное гидростатическое давление, измеряемое разностью уровней раствора и растворителя и противодействующее проникновению молекул растворителя в раствор. Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится. Сила, обусловливающая осмос, называется о с м о т и ч е с к и м д а в л е н и е м р а с т в о р а. Величина осмотического давления определяется тем внешним давлением на раствор, при котором осмос прекращается *.

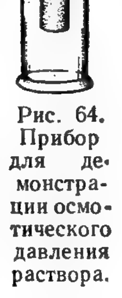


Рис. 64. Прибор для демонстрации осмотического давления раствора.

Явления осмоса играют очень важную роль в жизни животных и особенно растительных организмов. Оболочки клеток представляют собой перепонки, легко проницаемые для воды, но почти непроницаемые для веществ, растворенных в клеточном соке. Проникая в клетки, вода создает в них довольно большое давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Вот почему такие мягкие органы растения, как травянистые стебли, листья, лепестки цветов, обладают известной упругостью. Если срезать растение, то вследствие испарения воды через оболочки клеток объем клеточного сока уменьшается, оболочки клеток опадают, становятся дряблыми — растение вянет. Но стоит только начавшее вянуть растение поставить в воду, как начинается осмос, оболочки клеток снова напрягаются и растение принимает прежний вид.

* В описанном опыте мерой осмотического давления служит давление столба жидкости в вертикальной трубке.

Осмос является также одной из причин, обусловливающих поднятие воды по стеблю растения, рост клеток и многие другие явления.

Первые точные измерения величины осмотического давления привели к установлению двух следующих положений:

1. Осмотическое давление раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.

2. Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре раствора.

В 1886 г. голландский физико-химик Вант-Гофф впервые обратил внимание на полную аналогию между этими положениями и газовыми законами Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Использовав числовые данные, полученные при измерениях осмотического давления, он показал, что величина осмотического давления для разбавленных растворов может быть выражена уравнением, совершенно сходным с уравнением состояния газа:

$$PV = RT$$

где P — осмотическое давление, а V — объем раствора, содержащего одну грамм-молекулу растворенного вещества. При этом оказывается, что постоянная R имеет то же самое числовое значение, что и в уравнении газового состояния (0,082 *л·атм/град·моль*). Отсюда следует, что закон Авогадро также применим к разбавленным растворам. И действительно, опыт показывает, что *эквимолекулярные (т. е. содержащие одно и то же число молекул в одном литре) растворы различных веществ при одинаковой температуре обладают и одинаковым осмотическим давлением.* В частности, растворы, содержащие одну грамм-молекулу растворенного вещества в 22,4 *л*, обладают при 0° С осмотическим давлением, равным 1 *атм*.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**.

Таким образом, *осмотическое давление*, подобно давлению газа, при неизменном объеме и постоянной температуре *зависит только от числа молекул растворенного вещества*, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя.

Если заменить в предыдущем уравнении молекулярный объем V концентрацией C, выраженной в молях на один литр ($V = 1/C$), то получим более удобное для вычисления осмотического давления выражение:

$$P = CRT$$

Глубокая аналогия между газами и растворами ясно выражена в следующем положении, носящем название **закона Вант-Гоффа**:

Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при той же температуре находилось в газообразном состоянии и занимало объем, равный объему раствора.

Этим законом и выражается сущность теории растворов Вант-Гоффа. Необходимо, однако, подчеркнуть, что, несмотря на полную аналогию числовых зависимостей, механизмы газового и осмотического давлений совершенно различны.

Яков Генрих Вант-Гофф (Jacobus Henricus Van't Hoff) родился в г. Роттердаме (Голландия) 30 августа 1852 г. Окончив техническое училище в Дельфте, он изучал затем химию в университетах Бонна, Парижа и Утрехта. В 1874 г. получил степень доктора математики и философии в Утрехтском университете.

С 1877 по 1896 г. Вант-Гофф состоял профессором химии Амстердамского университета, где, кроме химии, преподавал также геологию и минералогию. В 1896 г. он переселился в Берлин и с этого времени всецело посвятил себя научной работе.

Еще в самом начале своей научной деятельности Вант-Гофф высказал и развил идею о направленности валентностей углеродного атома и разработал основы стереохимии, т. е. учения о пространственном расположении атомов в молекуле. Но главной областью работы Вант-Гоффа была физическая химия. Он изучал законы течения химических реакций, химическое равновесие, разбавленные растворы, осмотическое давление. С 1896 г. и до конца своей жизни Вант-Гофф занимался солевыми равновесиями в растворах.



Яков Генрих Вант-Гофф
(1852—1911)

Закон Вант-Гоффа справедлив только для разбавленных растворов. В концентрированных растворах наблюдаются значительные отклонения от него. Еще бо́льшие отклонения обнаруживаются в водных растворах электролитов — веществ, проводящих ток в водном растворе, о чем подробно будет сказано в следующей главе.

Благодаря зависимости между молярной концентрацией раствора и его осмотическим давлением можно по величине осмотического давления вычислять молекулярные веса многих веществ, которые не превращаются в газообразное состояние, но легко растворяются в том или ином растворителе. Наоборот, зная молярную концентрацию раствора, можно рассчитать его осмотическое давление. При расчетах полезно иметь в виду, что осмотическое давление раствора, содержащего в литре один моль растворенного

вещества, может быть принято равным 22,4 *атм* (хотя фактически при такой концентрации раствора оно несколько больше).

Пример. Рассчитать осмотическое давление раствора, содержащего в литре 9 *г* глюкозы.

Молекулярный вес глюкозы 180; следовательно, 9 *г* составляют 0,05 моля. Так как осмотическое давление пропорционально количеству растворенного вещества, то искомое осмотическое давление (x) находим из пропорции

$$22{,}4 : x = 1 : 0{,}05$$

откуда

$$x = 22{,}4 \cdot 0{,}05 = 1{,}12 \text{ атм}$$

Непосредственное измерение осмотического давления представляет довольно большие трудности, но в этом и нет настоятельной необходимости. Как показал Вант-Гофф, осмотическое давление тесно связано с некоторыми другими свойствами разбавленных растворов, сравнительно легко поддающимися измерению, а именно: с понижением давления пара, понижением температуры замерзания, повышением температуры кипения. Определив любую из этих величин, можно по ней рассчитать и осмотическое давление раствора. Так как все эти величины, подобно осмотическому давлению, изменяются пропорционально числу частиц растворенного вещества, то они также могут быть использованы для определения молекулярного веса растворенных веществ.

75. Давление пара растворов. При рассмотрении физических свойств воды (§ 66) мы уже говорили о том, что давление насыщенного пара каждой жидкости является величиной постоянной для данной температуры. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо твердого вещества давление пара жидкости понижается. Таким образом, *давление пара раствора всегда ниже давления пара чистого растворителя при той же температуре.* Разность между числовыми значениями давления пара чистого растворителя и давления пара раствора называется обычно понижением давления пара раствора.

В 1887 г. французский физик Рауль на основании многочисленных опытов с растворами различных твердых веществ и нелетучих жидкостей установил следующий закон:

В разбавленных растворах неэлектролитов при постоянной температуре понижение давления пара пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.

Объяснение этому закону дает молекулярно-кинетическая теория.

Выше указывалось, что давление находящегося над жидкостью насыщенного пара зависит от числа молекул, испаряющихся с по-

верхности жидкости в единицу времени. Но в растворе часть его свободной поверхности занята молекулами нелетучего растворенного вещества. Поэтому число молекул, покидающих поверхность раствора в единицу времени, становится меньше, чем в случае чистого растворителя при той же температуре, и давление пара понижается. Например, давление пара раствора, в котором число молекул растворенного вещества составляет $^1/_{20}$ всего числа молекул, на $^1/_{20}$ меньше давления пара чистого растворителя.

Зависимость между понижением давления пара и количеством растворенного вещества может быть выражена в математической форме. Обозначим давление пара чистого растворителя через p, понижение давления пара через Δp, число молей растворенного вещества через n и число молей растворителя через N. Тогда закон Рауля для разбавленных растворов выразится уравнением

$$\Delta p = \frac{pn}{N}$$

Закон Рауля, устанавливающий зависимость между давлением пара раствора и количеством растворенного вещества, применим лишь к растворам твердых веществ или нелетучих жидкостей. Он не распространяется на огромную область однородных жидких смесей, все составные части которых обладают заметной летучестью. Между тем именно такие смеси имеют большое практическое значение. Изучению давления паров и температур кипения жидких смесей были посвящены классические работы Д. П. Коновалова. Найденные им закономерности, получившие название законов Коновалова, входят во все учебники физической химии. Этими законами пользуются при решении самых разнообразных вопросов, связанных с перегонкой и разделением жидких смесей.

Измерением понижения давления пара раствора можно непосредственно пользоваться для определения молекулярного веса растворенных веществ. Однако на практике обычно применяется другой, более удобный метод, основанный на измерении понижения точки замерзания или повышения точки кипения раствора.

76. Замерзание и кипение растворов. Все чистые вещества характеризуются строго определенными температурами (или точками) замерзания (затвердевания) и кипения. Так, чистая вода при нормальном атмосферном давлении замерзает при 0 °С и кипит при 100 °С; бензол замерзает при 5,5 °С, а кипит при 80,1 °С и т. д. Эти температуры сохраняются неизменными до тех пор, пока вся жидкость не замерзнет или не превратится в пар.

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает точку кипения и понижает точку замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. Поэтому растворы замерзают при более низких, а кипят при более

высоких температурах, чем чистые растворители *. Нетрудно доказать, что это является прямым следствием понижения давления пара растворов.

Как известно, всякая жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода под давлением 760 *мм рт. ст.* кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 760 *мм рт. ст.* Если же растворить в воде какое-нибудь вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 760 *мм рт. ст.*, очевидно, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что точка кипения раствора всегда будет выше точки кипения чистого растворителя.

Более низкая температура замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем, объясняется тем, что точка замерзания есть та температура, при которой одновременно могут существовать твердая и жидкая фазы данного вещества (стр. 210). Однако для этого необходимо, чтобы давление пара твердой и жидкой фаз было одинаковым, иначе пар будет переходить от одной фазы к другой до полного исчезновения той из них, над которой давление пара больше. Лед и вода могут неограниченно долго существовать вместе при 0 °С именно потому, что при 0 °С** давление пара льда (4,6 *мм рт. ст.*) равно давлению пара воды. Эта температура и является точкой замерзания чистой воды.

Если мы возьмем не чистую воду, а какой-нибудь раствор, то давление его пара при 0 °С будет меньше 4,6 *мм рт. ст.*, поэтому лед, опущенный в такой раствор, быстро тает. Одновременное существование льда и раствора будет возможно только при температуре ниже 0 °С, и именно при такой, при которой давление их паров станет одинаковым. Другими словами, раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Все эти соотношения становятся особенно ясными, если изобразить их графически, начертив кривые изменения давления паров с температурой. На рис. 65 линия aa_1 изображает кривую давления пара чистой воды, а линия bb_1 — кривую давления пара раствора. Так как при любой температуре давление пара раствора меньше давления пара чистой воды, то линия bb_1 лежит ниже линии aa_1. Чтобы определить по этим кривым температуру кипения воды и раствора при каком-нибудь давлении, например при 760 *мм рт. ст.*, проведем из соответствующей точки оси ординат прямую, параллельную оси абсцисс. Из точек a_1 и b_1 пересечения этой прямой с кривыми давления пара опустим перпендикуляры

* Здесь и в дальнейшем имеются в виду растворы твердых веществ или нелетучих жидкостей.

** Точки, при 0,01 °С.

на ось абсцисс. Температуры T и T_1 будут отвечать точкам кипения воды и раствора, так как при этих температурах давление их паров одинаково. Мы видим, что точка кипения раствора лежит выше точки кипения чистой воды.

Линия ac на рис. 65 изображает кривую давления пара льда. Мы уже говорили, что при температуре замерзания давление паров твердой и жидкой фаз растворителя или твердого растворителя и раствора должно быть одинаковым. Этому условию отвечают точки a и b пересечения кривых aa_1 и bb_1 с кривой ac. Температуры замерзания воды и раствора определяются как проекции точек a и b на ось абсцисс. В этом случае, как видно из рисунка, температуры T и T_1 расположены в обратном порядке, т. е. температура замерзания раствора меньше температуры замерзания воды.

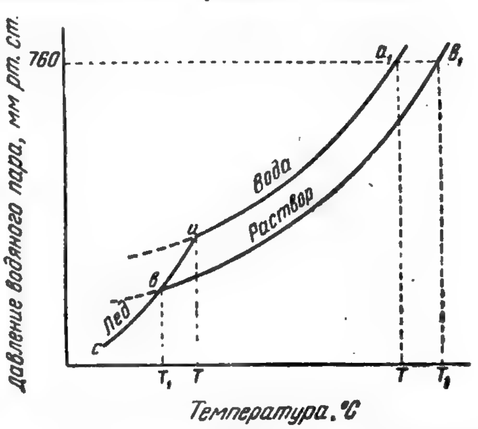


Рис. 65. Кривые изменения давления паров воды, льда и раствора в зависимости от температуры.

При замерзании разбавленных растворов вначале выделяется в твердом виде чистый растворитель, например в случае водного раствора — чистый лед. Так как по мере выделения льда концентрация раствора увеличивается, то температура замерзания не остается постоянной, а постепенно понижается *. Однако выделение льда и понижение температуры замерзания происходят лишь до тех пор, пока концентрация раствора не достигнет некоторой определенной для данного вещества величины, при которой весь раствор застывает в сплошную массу. Под микроскопом видно, что она состоит из тонких прослоек льда и растворенного вещества в твердом виде. Такая масса получила название **эвтектики**. Температура, при которой происходит ее образование, называется **эвтектической температурой**, а соответствующая концентрация раствора — **эвтектической концентрацией**.

Подобно тому, как при замерзании разбавленных растворов выделяющаяся твердая фаза состоит из чистого растворителя, так и при кипении растворов твердых веществ в жидкостях образующиеся пары состоят из чистого растворителя. Поэтому по мере

* Поэтому точкой замерзания раствора считается та температура, при которой начинается выделение твердой фазы.

выкипания жидкости концентрация раствора увеличивается и точка кипения повышается до тех пор, пока раствор не сделается насыщенным и не начнется кристаллизация. Как только начинается кристаллизация, концентрация раствора перестает изменяться и точка кипения становится постоянной.

С количественной стороны явления замерзания и кипения растворов были изучены Раулем, который экспериментальным путем установил следующие положения, известные под названием законов Рауля:

1. Понижение точки замерзания пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя.

Так, например, раствор, содержащий в 100 *г* воды 5 *г* сахара, замерзает при минус 0,27 °С, а содержащий 10 *г* — при минус 0,54 °С и т. д.

2. Эквимолекулярные количества различных веществ, будучи растворены в одном и том же количестве данного растворителя, понижают его точку замерзания на одно и то же число градусов.

Например, при растворении 0,1 грамм-молекулы сахара (34,2 *г*) в 1000 *г* воды точка замерзания понижается на 0,186 °С. Такое же понижение дает 0,1 грамм-молекулы глюкозы (18 *г*), 0,1 грамм-молекулы перекиси водорода (3,4 *г*) и т. д.

Понижение точки замерзания, соответствующее (по расчету) растворению 1 грамм-молекулы вещества в 1000 *г* растворителя (молекулярное понижение), есть величина постоянная для данного растворителя. Она называется криоскопической * константой растворителя. Для различных растворителей криоскопические константы различны. Ниже приводим некоторые из них.

Криоскопические константы

Вода	1,86 °С	Бензол	5,1 °С
Уксусная кислота	3,9 °С	Нафталин	6,9 °С

Совершенно аналогичные законы были установлены Раулем и в отношении повышения точек кипения. Молекулярное повышение точки кипения, т. е. повышение, вызываемое растворением 1 грамм-молекулы вещества в 1000 *г* растворителя, называется эбулиоскопической ** константой растворителя.

* От греч. «криос» — холод, «скопео» — смотрю.
** От лат. ebullire — выкипать.

Эбулиоскопические константы

Вода	0,52 °С	Бензол	2,57 °С
Эфир	~ 2 °С	Хлороформ	3,88 °С

Математически законы Рауля могут быть выражены следующим уравнением:

$$\Delta t = KC$$

где Δt — понижение точки замерзания или повышение точки кипения растворителя: C — число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 *г* растворителя; K — коэффициент пропорциональности, равный соответственно криоскопической или эбулиоскопической константе растворителя (при $C = 1$ величина $\Delta t = K$).

Так как число молей вещества равно его массе в граммах (m), деленной на молекулярный вес (M), то, заменив в предыдущем уравнении C на $\frac{m}{M}$, получим:

$$\Delta t = K \frac{m}{M}$$

Законы Рауля применимы с теми же ограничениями, о которых мы говорили, излагая закон Вант-Гоффа: концентрированные растворы и растворы электролитов сильно отклоняются от этих законов.

На законах Рауля основаны очень удобные методы определения молекулярных весов растворенных веществ. Для определения берут навеску исследуемого вещества, растворяют ее в некотором количестве растворителя и устанавливают вызванное ею понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения. По этим данным легко рассчитать молекулярный вес растворенного вещества, если известна криоскопическая или эбулиоскопическая константа растворителя. Обратно, зная молекулярный вес растворяемого вещества, таким же путем можно определить криоскопическую или эбулиоскопическую константу.

Метод определения молекулярного веса по понижению точки замерзания растворителя называется криоскопическим, а по повышению точки кипения — эбулиоскопическим.

Оба метода широко используются в химии, так как, применяя различные растворители, можно определять молекулярные веса самых разнообразных веществ. По понижению точки затвердевания растворов одних металлов в других были определены молекулярные веса ряда металлов.

Рассмотрим пример определения молекулярного веса по понижению точки замерзания.

Пример. При растворении 2,76 *г* глицерина в 200 *г* воды температура замерзания понизилась на 0,279 °С. Криоскопическая константа воды равна 1,86 °С. Определить молекулярный вес глицерина.

Находим, сколько граммов глицерина приходится на 1000 *г* воды в нашем растворе:

$$m = \frac{2{,}76 \cdot 1000}{200} = 13{,}8 \text{ г}$$

По имеющимся данным, определяем молекулярный вес глицерина:

$$0{,}279 = \frac{1{,}86 \cdot 13{,}8}{M}; \quad M = \frac{1{,}86 \cdot 13{,}8}{0{,}279} = 92$$

ГЛАВА XII

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

77. Отклонение поведения растворов кислот, оснований и солей от законов, выведенных для разбавленных растворов. В предыдущей главе мы познакомились с теорией растворов Вант-Гоффа, объясняющей важнейшие свойства разбавленных растворов, исходя из аналогии между растворами и газами. Все выводы этой теории блестяще подтверждались результатами экспериментальных исследований, производившихся с растворами очень многих веществ. Лишь к одной категории растворов установленные закономерности оказались неприменимыми. Это были растворы обыкновенных солей, а также растворы большинства кислот и растворимых оснований. Их осмотическое давление, вычислявшееся по понижению давления пара или понижению точек замерзания и повышению точек кипения, неизменно оказывалось значительно бо̀льшим, чем требовала теория. Наоборот, молекулярные веса, определенные на основании измерения тех же величин, всегда получались меньше истинных.

Приведем пример. При растворении 1 *г* хлористого натрия в 100 *г* воды температура замерзания понижается на 0,617 °С. Так как криоскопическая константа для воды равна 1,86 °С, то, вычисляя молекулярный вес хлористого натрия, находим:

$$M = \frac{1{,}86 \cdot 10}{0{,}617} = 30{,}1$$

В действительности молекулярный вес хлористого натрия равен 58,5, т. е. почти вдвое больше.

Если же исходя из молекулярного веса рассчитать, насколько в данном случае должна понизиться температура замерзания, то получим:

$$\Delta t = \frac{1{,}86 \cdot 10}{58{,}5} = 0{,}318\ ^\circ\mathrm{C}$$

Таким образом, наблюдаемое понижение температуры почти вдвое больше теоретического. А так как понижение температуры замерзания пропорционально осмотическому давлению, то, следовательно, и осмотическое давление указанного раствора больше «нормального», предусматриваемого теорией Вант-Гоффа.

Такое же отклонение от теории обнаружено и для растворов других солей, а также для растворов большинства кислот и оснований.

Как уже указывалось в § 74, величина осмотического давления выражается уравнением

$$P = CRT$$

Чтобы распространить это уравнение на растворы с «ненормальным» осмотическим давлением, Вант-Гофф ввел в него поправочный коэффициент i (называемый также изотоническим коэффициентом), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше нормального:

$$P = iCRT$$

Коэффициент i определялся для каждого раствора экспериментальным путем или по понижению давления пара или по понижению точки замерзания и повышению точки кипения. Так как все эти величины пропорциональны осмотическому давлению, то, установив, во сколько раз та или иная из них больше вычисленной теоретически, тем самым узнавали, во сколько раз осмотическое давление раствора больше нормального.

Обозначим через P' осмотическое давление раствора, через $\Delta t'_{кип.}$ — повышение точки кипения, $\Delta t'_{зам.}$ — понижение точки замерзания раствора, не подчиняющегося законам Вант-Гоффа и Рауля, а через P, $\Delta t_{кип.}$ и $\Delta t_{зам.}$ — значения тех же величин, вычисленные теоретически по молярной концентрации раствора. Тогда коэффициент i выразится отношениями:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{кип.}}{\Delta t_{кип.}} = \frac{\Delta t'_{зам.}}{\Delta t_{зам.}}$$

Значения коэффициента i, найденные Вант-Гоффом для 0,2 н. растворов некоторых солей по понижению их точек замерзания, приведены в табл. 9.

Таблица 9

Значение коэффициента i для 0,2 н. растворов некоторых солей

Соль	Формула	Понижение точки замерзания		$i = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам.}}$
		наблюдаемое ($\Delta t_{зам.}$)	вычисленное по формулам Рауля ($\Delta t'_{зам.}$)	
Калий хлористый	KCl	0,673	0,372	1,81
Калий азотнокислый	KNO_3	0,664	0,372	1,78
Магний хлористый	$MgCl_2$	0,519	0,186	2,79
Кальций азотнокислый	$Ca(NO_3)_2$	0,461	0,186	2,48

Данные табл. 9 показывают, что коэффициент *i* для различных солей различен. Кроме того, оказалось, что он растет с разбавлением раствора, приближаясь к целым числам 2, 3, 4. Для солей аналогичного состава эти числа одинаковы. Например, для всех солей, образованных одновалентными металлами и одноосновными кислотами, при достаточном разбавлении их растворов коэффициент *i* становится равным 2; для солей, образованных двухвалентными металлами и теми же кислотами, — равным 3, и т. д.

Итак, кислоты, основания и соли, растворяясь в воде, создают значительно большее осмотическое давление, чем эквимолекулярные количества всех остальных веществ. Как же объяснить это явление, не вступая в противоречие с теорией Вант-Гоффа?

Укажем прежде всего, что аналогичное явление наблюдается в отношении некоторых газов или веществ, находящихся в газообразном состоянии. Например, пары хлористого аммония NH_4Cl, пятихлористого фосфора PCl_5, иода и других веществ при нагревании в закрытом сосуде обнаруживают более высокое давление, чем следует по закону Гей-Люссака. Наоборот, молекулярный вес их, вычисленный на основании определения плотности пара, оказывается ниже теоретического.

В случае газообразных веществ это явление легко объясняется диссоциацией. Если, положим, хлористый аммоний NH_4Cl разложится на молекулы NH_3 и HCl, то понятно, что при неизменном объеме давление, зависящее от числа частиц, должно увеличиться вдвое. При неизменном же давлении объем газа должен возрасти вдвое, а следовательно, плотность должна вдвое уменьшиться. При неполной диссоциации, когда только часть молекул подверглась разложению, давление имеет некоторую среднюю величину.

Естественно было предположить, что и в растворах, обладающих ненормально высоким осмотическим давлением, молекулы растворенного вещества распадаются на какие-то более мелкие частицы. Но так как осмотическое давление зависит не от весового количества растворенного вещества, а от числа частиц, находящихся в единице объема раствора, то с увеличением их числа оно тоже увеличивается. Такое предположение впервые было высказано в 1887 г. шведским ученым Аррениусом* и легло в основу его теории, объясняющей поведение кислот, оснований и солей в водных растворах.

* Аррениус Сванте (1859—1927), профессор университета в Стокгольме и директор Нобелевского института. В результате изучения электропроводности растворов предложил теорию, объясняющую проводимость электрического тока растворами кислот, щелочей и солей, получившую название теории электролитической диссоциации.

Аррениусу принадлежит также ряд исследований по астрономии, космической физике и в области приложения физико-химических законов к биологическим процессам.

78. Электропроводность растворов. Как уже указывалось ранее (см. § 40), хорошими проводниками электрического тока, помимо металлов, являются расплавленные соли и основания. Способностью проводить ток обладают также водные растворы оснований и солей. Безводные кислоты — очень плохие проводники, но водные растворы кислот хорошо проводят ток. Растворы кислот, оснований и солей в других жидкостях в большинстве случаев тока не проводят, но и осмотическое давление таких растворов оказывается нормальным. Точно так же не проводят тока водные растворы сахара, спирта, глицерина и другие растворы с нормальным осмотическим давлением.

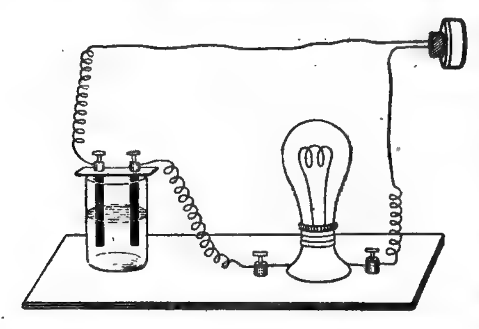


Рис. 66. Установка для сравнения электропроводности растворов.

Различное отношение веществ к электрическому току легко иллюстрировать следующим опытом.

Соединим провода, идущие от осветительной сети, с двумя угольными или металлическими пластинками — электродами (рис. 66). В один из проводов включим электрическую лампу, позволяющую грубо судить о наличии тока в цепи. Погрузим теперь свободные концы электродов в сухую поваренную соль или безводную серную кислоту. Лампа не загорается, так как эти вещества не проводят тока и цепь остается незамкнутой. То же самое происходит, если погрузить электроды в стакан с чистой дистиллированной водой. Но стоит только растворить в воде немного соли или прибавить к ней какой-нибудь кислоты или основания, как лампа тотчас же начинает ярко светиться. Свечение прекращается, если опустить электроды в раствор сахара, глицерина и т. п.

Таким образом, среди растворов способностью проводить ток обладают преимущественно водные растворы кислот, оснований и солей. Сухие соли, безводные кислоты и основания (в твердом виде) тока не проводят; почти не проводит тока и чистая вода. Очевидно, что при растворении в воде кислоты, основания и соли подвергаются каким-то глубоким изменениям, которые и обусловливают электропроводность получаемых растворов.

Электрический ток, проходя через растворы, вызывает в них, так же как и в расплавах, химические изменения, выражающиеся в том, что из раствора выделяются продукты разложения растворенного вещества или растворителя. Вещества, растворы которых проводят электрический ток, получили название *электролитов*. Электролитами являются кислоты, основания и соли.

Химический процесс, происходящий при пропускании тока через раствор электролита, называется электролизом. Исследуя продукты, выделяющиеся у электродов при электролизе кислот, оснований и солей, установили, что у катода всегда выделяются металлы или водород, а у анода — кислотные остатки или гидроксильные группы, которые затем подвергаются дальнейшим изменениям. Таким образом, первичными продуктами электролиза оказываются те же составные части кислот, оснований и солей, которые при реакциях обмена, не изменяясь, переходят из одного вещества в другое.

79. Теория электролитической диссоциации. В 1887 г. в одном из немецких научных журналов появилась статья Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ». В этой статье Аррениус, приводя результаты своих исследований по электропроводности растворов, обращает внимание на тесную связь между способностью растворов проводить электрический ток и неподчинением тех же растворов законам Рауля и Вант-Гоффа.

Аррениус показал, что, измерив электропроводность раствора, можно рассчитать величину его осмотического давления, а следовательно, и поправочный коэффициент i для данного раствора. Величины i, выведенные им из электропроводности, очень близко совпали с величинами, найденными Вант-Гоффом для тех же растворов иными методами.

Причиной чрезмерно высокого осмотического давления раствора электролитов является, по мнению Аррениуса, диссоциация молекул электролитов на заряженные электричеством частицы, которые он назвал ионами *. От этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, и осмотическое давление, с другой стороны, образовавшиеся ионы сообщают раствору способность проводить ток.

Предположения, высказанные Аррениусом в упомянутой выше статье, были им развиты в дальнейшем в стройную теорию, получившую название теории электролитической диссоциации (или ионной теории).

Основные положения этой теории заключаются в следующем:

1. Молекулы электролитов при растворении в воде в большей или меньшей степени распадаются на ионы, т. е. частицы, заряженные электричеством. Каждое вещество образует два рода ионов: одни заряженные положительно, другие отрицательно. Положительно заряженными ионами кислот, оснований и солей являются ионы водорода и металлов, а отрицательно заряженными — кислотные и водные остатки. Например, кристаллы NaCl распадаются на положительно заряженные ионы натрия Na^+ и отрицательно

* Термин этот впервые был применен Фарадеем, но имел несколько иное значение.

заряженные ионы хлора Cl^-, молекула азотной кислоты HNO_3 — на положительно заряженный ион водорода H^+ и отрицательно заряженный ион NO_3^- и т. д. Ионы могут быть, таким образом, «простыми», т. е. образованными одним атомом (Na^+, Cl^-), и «сложными», образовавшимися из нескольких атомов, например NO_3^-.

Сумма положительных зарядов, приобретаемых ионами одного рода, равна сумме отрицательных зарядов ионов другого рода, вследствие чего весь раствор в целом остается электрически нейтральным.

2. Ионы, отличаясь от нейтральных атомов или молекул наличием электрического заряда, обладают и совершенно иными свойствами. Так, например, ионы водорода совсем не похожи на обыкновенный газообразный водород: последний почти нерастворим в воде, а ионы водорода могут содержаться в растворе в очень большом количестве; ионы натрия не действуют на воду, тогда как металлический натрий бурно реагирует с водой с образованием едкого натра; ионы хлора не имеют ни запаха, ни цвета, ни других свойств газообразного хлора; ионы SO_4^{--}, пока они заряжены отрицательно, могут существовать только в растворах; нейтральные молекулы такого состава неизвестны; то же можно сказать о гидроксильных ионах и многих других.

При пропускании через раствор электрического тока ионы начинают перемещаться в растворе по двум противоположным направлениям: положительно заряженные ионы направляются к отрицательно заряженному электроду — катоду, отрицательные ионы, наоборот, двигаются к положительному электроду — аноду. Ионы, перемещающиеся к катоду, получили название к а т и о н о в, а перемещающиеся к аноду — а н и о н о в. Достигнув электродов, ионы разряжаются, теряя вместе с тем свои характерные свойства, обусловленные присутствием зарядов, и превращаются в нейтральные атомы или группы атомов. Последние или выделяются из раствора или подвергаются дальнейшим изменениям, образуя новые вещества.

Существенно важным в теории Аррениуса является утверждение, что разложение на ионы происходит не под влиянием тока, как думали раньше, но уже при растворении электролита в воде. Свободные ионы имеются во всяком растворе, способном проводить ток, независимо от того, производится ли электролиз такого раствора или нет. Действие же тока на раствор заключается лишь в перемещении ионов к электродам, где они разряжаются.

Распад электролитов под действием растворителя на ионы получил название э л е к т р о л и т и ч е с к о й д и с с о ц и а ц и и и изображается обычными химическими уравнениями, в которых слева пишут формулы распадающихся веществ, а справа — образующиеся из них ионы. Заряды находящихся в растворе свободных ионов мы будем обозначать знаками ˙ и ′, сохранив обозна-

чения $^+$ и $^-$ для ионов, связанных в кристаллах солей и в других ионных соединениях. Так, например, диссоциация HCl на ионы выразится уравнением

$$HCl = H^{\cdot} + Cl'$$

Присутствием ионов в растворах электролитов легко объясняются те «ненормальные» осмотические явления, о которых говорилось в начале этой главы. В качестве примера мы приводили осмотическое давление разбавленного раствора хлористого натрия, которое оказывается почти вдвое больше вычисленного по закону Вант-Гоффа. Теперь нам нетрудно будет понять, почему это происходит. «Молекула» хлористого натрия (во времена Аррениуса еще не было известно, что в кристаллах хлористого натрия нет отдельных молекул) распадается в растворе на два иона: $Na^{\cdot}$ и Cl'. Если все перешедшие в раствор «молекулы» диссоциируют на ионы, то число образовавшихся ионов будет вдвое больше числа взятых молекул. Из грамм-молекулы хлористого натрия получится не $6{,}02 \cdot 10^{23}$ частиц, а вдвое большее их число. А так как осмотическое давление зависит не от природы находящихся в растворе частиц, а только от их числа, то оно тоже должно увеличиться вдвое.

Точно так же в очень разбавленном растворе хлористого бария, диссоциирующего по уравнению

$$BaCl_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2Cl'$$

осмотическое давление оказывается втрое больше, чем вычисленное по закону Вант-Гоффа, так как число частиц в растворе втрое больше, чем если бы хлористый барий находился в нем в виде молекул $BaCl_2$.

Таким образом, особенность водных растворов электролитов, противоречащая с первого взгляда закону Вант-Гоффа, была объяснена на основе этого же закона.

Однако теория Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. Являясь по существу механистической, она рассматривала ионы как совершенно свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теории Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем (о соединении частиц растворенного вещества с частицами растворителя). Заслуга преодоления кажущегося противоречия обеих теорий принадлежит русскому ученому Каблукову *, впервые высказавшему очень важное предположение

* Каблуков Иван Алексеевич (1857—1942) много лет занимался изучением электропроводности растворов. Результатом его работ явилась докторская диссертация «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии», оказавшая большое влияние на развитие физической химии в России и способствовавшая дальнейшему развитию теории электролитической диссоциации.

о гидратации ионов, т. е. об образовании ими неустойчивых соединений с молекулами воды. Это предположение, являющееся сейчас неоспоримым фактом, привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева. Все последующее развитие химии растворов показало, что теория электролитической диссоциации не только не противоречит гидратной теории, но и не может развиваться иначе, как на основе представлений, созданных Менделеевым.

80. Процесс диссоциации. Во время зарождения теории электролитической диссоциации атомы еще считались простейшими неделимыми частицами материи. Представление о сложной структуре атомов возникло значительно позже. Поэтому в то время трудно было понять, откуда появляются электрические заряды у частиц, образующихся при диссоциации электронейтральных молекул, и почему такой диссоциации подвергаются только молекулы кислот, оснований и солей. Но с развитием учения о строении атомов и молекул оказалось возможным объяснить все эти явления.

В настоящее время мы знаем, что многие электролиты даже в твердом виде состоят из ионов. В гл. VI при рассмотрении внутреннего строения кристаллов было указано, что кристаллы солей построены не из молекул, а из отдельных положительно и отрицательно заряженных ионов, закономерно расположенных в узлах кристаллической решетки и удерживаемых в таком положении силами электростатического притяжения. Аналогичное строение имеют, по-видимому, и многие твердые основания. Естественно, что при растворении этих электролитов в воде ионы должны переходить в раствор как самостоятельные единицы, а не в виде нейтральных молекул, не существующих в твердом электролите.

Самый процесс распада кристаллов на отдельные ионы протекает, по-видимому, следующим образом. Молекулы воды обладают полярностью, т. е. представляют собой так называемые диполи. Когда кристалл какой-нибудь соли, например хлористого калия, попадает в воду, то расположенные у его поверхности ионы начинают притягивать к себе полярные молекулы воды (рис. 67). К ионам калия молекулы воды будут притягиваться своими отрицательными полюсами, а к ионам хлора — положительными. Но если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы.

В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Перешедшие в раствор ионы могут остаться связанными с молекулами воды, и тогда они образуют так называемые г и д р а т ы и о н о в. Существование таких гидратированных ионов во многих

случаях доказано с несомненностью. Например, ион водорода всегда связывается в растворе с одной молекулой воды, образуя гидроксониевый ион $H_3O^{\cdot}$. Гидратированы в растворе и ионы многих металлов. Размеры катионов обычно меньше, чем размеры анионов; поэтому катионы сильнее притягивают молекулы воды. Чем меньше радиус катиона, тем меньше молекул воды входит в состав гидратированного иона. Небольшой катион бериллия $Be^{\cdot\cdot}$ образует тетрагидрат $[Be(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$; бо́льшие по размерам катионы $Mg^{\cdot\cdot}$ и $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ образуют гексагидраты $[Mg(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$ и $[Al(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$; а такие большие катионы, как $K^{\cdot}$ и другие, гидратированы еще сильнее.

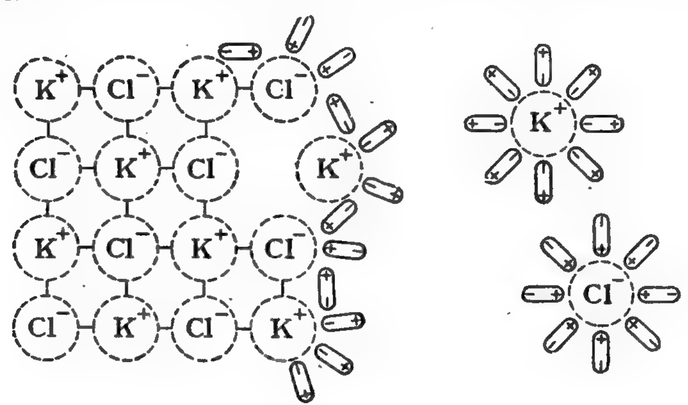


Рис. 67. Механизм растворения соли.

Таким образом, в результате диссоциации образуются собственно не ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя (гидраты ионов). Однако в уравнениях диссоциации ради упрощения большей частью пишут формулы ионов, а не их гидратов (или сольватов), тем более, что степень гидратации ионов, т. е. число связанных с ними молекул воды, далеко не всегда известна и может изменяться в зависимости от концентрации раствора и других условий.

В растворе ионы или их гидраты находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. Сталкиваясь, они могут соединяться, образуя гидратированные молекулы, которые могут снова распадаться на ионы. Чем больше концентрация раствора, тем чаще происходят столкновения ионов. Поэтому в растворах, особенно концентрированных, наряду с ионами могут находиться и недиссоциированные молекулы.

Распаду на ионы в водных растворах подвергаются не только вещества с ионными кристаллическими решетками, но и многие вещества, состоящие из молекул, если последние полярны. Схема

диссоциации полярных молекул изображена на рис. 68. Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы, как бы растягивают последнюю, вызывая расхождение ее полюсов, вследствие чего она распадается на отдельные ионы. При этом, если положительным ионом является протон (т. е. ядро водорода), то он оказывается прочно связанным с молекулой воды в виде иона гидроксония $H_3O^{\cdot}$. Так, например, при растворении в воде хлористого водорода происходит химическая реакция, которая может быть выражена уравнением

$$H_2O + HCl = H_3O^{\cdot} + Cl'$$

При этой реакции полярная ковалентная связь между атомами водорода и хлора расщепляется таким образом, что пара электронов

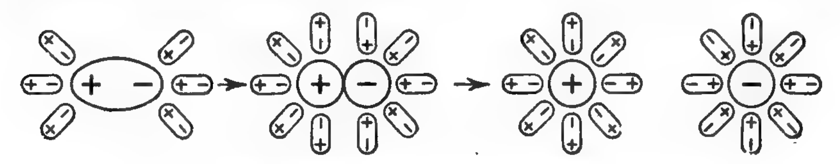


Рис. 68. Диссоциация полярных молекул в растворе.

целиком остается у атома хлора, который превращается в ион Cl', а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония $H_3O^{\cdot}$.

Подобного же рода химическая реакция происходит и при растворении в воде других кислот, например азотной:

$$H_2O + HNO_3 = H_3O^{\cdot} + NO_3'$$

81. Ионизирующее действие различных растворителей. До сих пор мы рассматривали только диссоциацию в водных растворах. Однако, кроме воды, имеются и другие растворители, например муравьиная кислота, этиловый спирт, ацетон, в которых также происходит диссоциация электролитов, хотя и в значительно меньшей степени. Такие растворители получили название и о н и з и р у ю щ и х. Молекулы их, как и молекулы воды, отличаются ясно выраженной полярностью. Наоборот, в неполярных или малополярных растворителях, как, например, в бензоле, диэтиловом эфире, сероуглероде, диссоциации на ионы не наблюдается.

Об ионизирующей способности различных растворителей легче всего судить по их диэлектрическим проницаемостям (диэлектрическим постоянным).

Диэлектрической проницаемостью (*диэлектрической постоянной*) называется *величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве.* Диэлектрическая проницаемость растворителя находится в тесной связи с полярностью его молекул.

Высокие значения диэлектрических проницаемостей некоторых жидкостей обусловливаются большими дипольными моментами их молекул.

Значения диэлектрической проницаемости некоторых растворителей при 25 °С приведены в табл. 10.

Таблица 10

Диэлектрическая проницаемость некоторых растворителей

Вещество	Диэлектрическая проницаемость	Вещество	Диэлектрическая проницаемость
Вода	78,3	Хлороформ	4,724
Муравьиная кислота	57,9 *	Диэтиловый эфир	4,22
Этиловый спирт	25,2	Сероуглерод	2,625
Ацетон	20,74	Бензол	2,275

* При температуре 20 °С.

Из обычных растворителей наивысшей диэлектрической проницаемостью обладает вода, являющаяся в то же время и наилучшим ионизирующим растворителем. Диэлектрическая проницаемость воды равна 78,3. Это значит, что в водных растворах силы взаимодействия между заряженными ионами в 78,3 раза меньше, чем силы, действующие в кристаллах. Диэлектрические проницаемости таких растворителей, как эфир, бензол, сероуглерод, в которых не происходит диссоциации, очень малы. Промежуточное положение занимают диэлектрические проницаемости спирта, ацетона и других слабо ионизирующих растворителей.

Начало работам по изучению ионизирующего действия неводных растворителей было положено Каблуковым, который в 1889 г. впервые измерил электропроводность хлористого водорода, растворенного в этиловом эфире и в амиловом спирте. Вслед за тем многие химики обратились к исследованию неводных растворов. Благодаря их трудам теория электролитической диссоциации была расширена в новом направлении и стало понятно диссоциирующее влияние среды на молекулы растворенного вещества.

82. **Механизм прохождения тока через растворы.** По современным воззрениям, электрический ток в металлических проводниках — это поток электронов, передвигающихся от отрицательного полюса источника тока к положительному полюсу.

Источник тока, например гальванический элемент, представляет собой прибор, в котором на отрицательном полюсе накапливается больше электронов, чем на положительном, отчего на первом создается как бы некоторое давление электронов. Если соединить полюсы элемента металлической проволокой, то под влиянием этого дав-

ления электроны начинают передвигаться по проволоке от отрицательного полюса к положительному так же, как газ переходит от места, где давление больше, туда, где давление меньше. Убыль электронов у отрицательного полюса сейчас же пополняется за счет источника тока, вследствие чего происходит непрерывная циркуляция электронов в проводнике, соединяющем полюсы. Источник тока действует подобно насосу, который засасывает электроны через положительный полюс и снова выталкивает их в проводник через отрицательный полюс.

Если разрезать проволоку, то один конец ее зарядится отрицательно, так как на нем накопится избыток электронов, а другой вследствие недостатка электронов зарядится положительно; на этом движение электронов по проволоке прекратится.

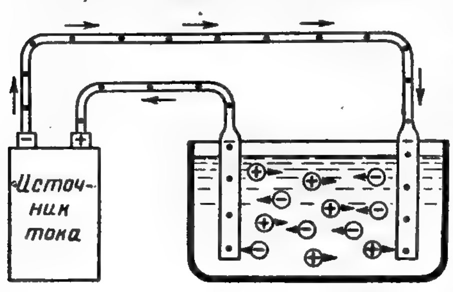


Рис. 69. Механизм прохождения тока через раствор.

Положим, что в раствор электролита, например соляной кислоты, опущены два электрода, соединенные с полюсами источника тока и, следовательно, заряженные один положительно, другой — отрицательно. Вода сама по себе не проводник, и электроны не могут перемещаться в ней, как в проволоке, но находящиеся в растворе ионы, притягиваясь к электродам, тотчас же начинают передвигаться по двум противоположным направлениям: положительные ионы двигаются к катоду, отрицательные — к аноду (рис. 69). Достигая катода, положительные ионы получают от него недостающие им электроны и становятся нейтральными атомами. Одновременно с этим отрицательные ионы отдают аноду свои «лишние» электроны, тоже переходя в нейтральные атомы или остатки молекул. Непрерывный переход электронов с катода на ионы и с ионов на анод поддерживает движение электронов в проводах, соединяющих полюсы элемента с электродами. В самом же растворе движутся не электроны, а положительно и отрицательно заряженные ионы. Последние как бы переносят электроны через раствор от катода к аноду, хотя в действительности анионы отдают аноду не те электроны, которые перешли из катода в раствор, а свои собственные.

Из сказанного ясно, что растворы, не содержащие ионов, не могут проводить электрический ток.

Движение ионов при прохождении тока через раствор может быть обнаружено прямым опытом. Для такого опыта особенно при-

годны соли, ионы которых окрашены. Возьмем, например, синий раствор медного купороса. Окраска этого раствора не может быть приписана наличию в нем ионов SO_4'', так как многие растворы, содержащие эти ионы, бесцветны (например, растворы серной кислоты H_2SO_4, сернокислого натрия Na_2SO_4, сернокислого цинка $ZnSO_4$ и др.). Разбавленные же растворы медных солей имеют синий цвет, из чего приходится заключить, что синяя окраска зависит от присутствия ионов меди (точнее — их гидратов).

Чтобы наблюдать движение этих ионов, в U-образную трубку (рис. 70) наливают раствор медного купороса в теплой воде, содержащий немного агар-агара (органическое вещество, получаемое из морских водорослей). По охлаждении раствор превращается в студень, не препятствующий сколько-нибудь заметно движению ионов. Поверх этого студня в оба колена трубки наливают бесцветный раствор какой-нибудь соли, например азотнокислого калия KNO_3, к которому тоже прибавлен агар-агар. При пропускании тока синие ионы меди направляются к отрицательному электроду и постепенно окрашивают бесцветный слой агар-агара в левом колене трубки снизу вверх в синий цвет. В то же время в правом колене трубки граница между синим и бесцветным растворами опускается.

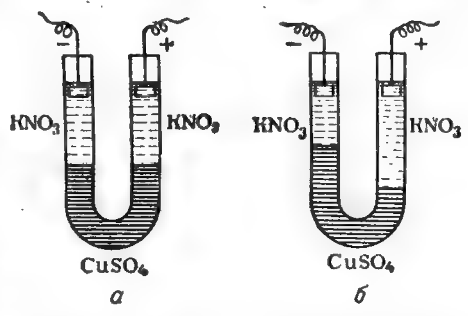


Рис. 70. Трубки с раствором медного купороса:

а — до пропускания электрического тока;
б — после пропускания электрического тока.

Перемещение ионов происходит с различной скоростью, зависящей, кроме природы ионов, также от температуры и от напряжения тока. Чем выше температура и чем больше напряжение тока, тем быстрее движутся ионы. Наибольшей скоростью движения обладают ионы водорода, но все же и они перемещаются очень медленно, всего лишь на 0,2 *см* в минуту при температуре 18 °С и падении напряжения в один вольт на сантиметр. Скорости некоторых других ионов при тех же условиях выражаются следующими цифрами: OH' — 0,11 *см/мин*, $Na^{\cdot}$ —0,027 *см/мин*, Cl'—0,0415 *см/мин*, NO_3'—0,039 *см/мин*.

83. Степень диссоциации. Как уже указывалось в § 79, аномально высокое осмотическое давление в растворах электролитов объясняется диссоциацией их молекул на ионы. Если бы все растворенные молекулы распадались на ионы, то следовало бы ожидать, что осмотическое давление в растворах электролитов всегда будет в целое число раз больше нормального, наблюдаемого в эквимоле-

кулярных растворах неэлектролитов. Между тем еще Вант-Гофф, определяя коэффициент i для растворов различных солей, нашел, что этот коэффициент выражается дробными числами, приближающимися, однако, к целым числам 2, 3, 4... с увеличением разбавления раствора.

Для объяснения этих фактов Аррениус выдвинул предположение, что в обычных растворах только часть молекул диссоциирована на ионы, и тем меньшая, чем концентрированнее раствор.

Причина неполной диссоциации, по мнению Аррениуса, заключается в том, что в растворе наряду с распадом молекул на ионы происходит и обратный процесс — соединение ионов в молекулы. В то время как скорость диссоциации по мере распада молекул уменьшается, скорость обратного процесса увеличивается. В результате устанавливается состояние равновесия, при котором относительные количества недиссоциированных молекул и ионов остаются постоянными, т. е. диссоциация не доходит до конца.

Таким образом, электролитическая диссоциация, как и всякая диссоциация, представляет собой обратимый процесс, что и выражается в уравнениях диссоциации двумя стрелками, заменяющими знак равенства, например:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

$$KOH \rightleftarrows K^{\cdot} + OH'$$

Диссоциация кислот, например диссоциация HCl, должна быть выражена следующим образом:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\cdot} + Cl'$$

Если при этом прямая реакция заключается в отщеплении протона от молекулы хлористого водорода и его присоединении к молекуле воды, то обратная — в отщеплении протона от иона гидроксония $H_3O^{\cdot}$ и его присоединении к иону Cl' с образованием молекулы HCl. Ион хлора по отношению к иону гидроксония играет ту же роль, что и молекула воды по отношению к молекуле хлористого водорода.

В упрощенной форме уравнение диссоциации хлористого водорода записывают так:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$

Однако при такой записи (к которой и мы будем часто прибегать) всегда следует иметь в виду, что при диссоциации кислот происходит не просто распад молекул на ионы, а более сложная химическая реакция с участием молекул воды.

Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул, перешедших в раствор, называется *степенью диссоциации электролита.* Например, если из каждых 100 молекул HCl, которые

были растворены в воде, 78 диссоциировало на ионы, то степень диссоциации равна 0,78, или 78%. Следовательно, степень диссоциации показывает, какая часть растворенных молекул распалась на ионы.

Степень диссоциации зависит как от природы растворенного электролита, так и от концентрации раствора: *при разбавлении раствора степень диссоциации каждого электролита увеличивается.* Это значит, что существующее в растворе равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами смещается в сторону образования ионов. Нетрудно убедиться, что такое смещение равновесия находится в полном согласии с принципом Ле Шателье. Действительно, разбавляя раствор водой, мы уменьшаем концентрацию находящихся в растворе частиц — молекул и ионов, а следовательно, уменьшаем и осмотическое давление раствора. Уменьшение же давления должно вызвать сдвиг равновесия в сторону той реакции, которая снова увеличит давление, т. е. в сторону образования большего числа ионов.

Так как степень диссоциации зависит от концентрации раствора, то, говоря о величине степени диссоциации электролита, необходимо указывать и концентрацию соответствующего раствора.

Числовые значения степени диссоциации электролитов могут быть определены различными методами. Познакомимся с методом, основанным на определении изотонического коэффициента для данного раствора.

Изотонический коэффициент i, как уже указывалось выше (см. стр. 240), показывает, во сколько раз осмотическое давление, повышение точки кипения и понижение точки замерзания, фактически наблюдаемые в растворе электролита, больше тех же величин, вычисленных теоретически в предположении, что растворенное вещество не диссоциирует:

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'_{\text{кип.}}}{\Delta t_{\text{кип.}}} = \frac{\Delta t'_{\text{зам.}}}{\Delta t_{\text{зам.}}}$$

Так как все эти величины пропорциональны числу находящихся в растворе частиц растворенного вещества, то очевидно, что изотонический коэффициент должен равняться отношению общего числа находящихся в растворе молекул и ионов к числу взятых для растворения молекул. Исходя из этого, нетрудно выразить зависимость между изотоническим коэффициентом и степенью диссоциации в математической форме.

Положим, что в воде растворено N молекул электролита, диссоциирующих каждая на n ионов.

Если обозначить степень диссоциации через α, то число распавшихся на ионы молекул будет равно $N\alpha$, число образовавшихся ионов — $N\alpha n$ и число оставшихся недиссоциированными молекул —

$N(1-\alpha)$. Следовательно, общее число находящихся в растворе частиц (молекул и ионов) будет равно

$$N(1-\alpha)+N\alpha n \quad \text{или} \quad N[(n-1)\alpha+1]$$

а так как число растворенных молекул мы обозначили через N, то для изотонического коэффициента получаем следующее выражение:

$$i=\frac{N[(n-1)\alpha+1]}{N}=(n-1)\alpha+1$$

откуда степень диссоциации

$$\alpha=\frac{i-1}{n-1}$$

Таким образом, для определения степени диссоциации электролита нужно только найти значение коэффициента i для данного раствора, что проще всего осуществить путем измерения понижения точки замерзания (криоскопическим методом). Обратно, зная концентрацию раствора и степень диссоциации растворенного электролита, легко рассчитать (по той же формуле) изотонический коэффициент, а следовательно, и осмотическое давление, а также точки замерзания и кипения раствора.

Пример 1. Раствор, содержащий 8 *г* NaOH в 1000 *г* воды, замерзает при минус 0,677 °С. Определить степень диссоциации едкого натра в этом растворе.

Вычисляем понижение точки замерзания по формуле $\Delta t=\frac{Km}{M}$.

Так как молекулярный вес едкого натра равняется 40, $m = 8$ и $K = 1,86$, то

$$\Delta t=\frac{1,86\cdot 8}{40}=0,372\ ^\circ\text{C}$$

Наблюдаемое в действительности понижение точки замерзания $\Delta t' = 0,677$ °С, откуда

$$i=\frac{0,677}{0,372}=1,82$$

Подставляя значение i в формулу для определения α и принимая во внимание, что NaOH диссоциирует на два иона, получаем:

$$\alpha=\frac{1,82-1}{2-1}=0,82, \quad \text{или} \quad 82\%$$

Пример 2. В децинормальном растворе сернокислый калий диссоциирован на 71%. Каково осмотическое давление раствора при 0 °С?

Вычисляем теоретическую величину осмотического давления. Децинормальный раствор K_2SO_4 содержит в одном литре $^1/_{20}$ *моль*. Его осмотическое давление при отсутствии диссоциации должно было бы быть в 20 раз меньше, чем осмотическое давление раствора, содержащего один моль в литре. Следовательно

$$P=\frac{22,4}{20}=1,12\ \text{атм}$$

По условию задачи, $\alpha = 0,71$. «Молекула» K_2SO_4 диссоциирует на три иона, отсюда

$$0,71 = \frac{i-1}{3-1}; \quad i = 2,42$$

Определив i, находим P':

$$2,42 = \frac{P'}{1,12}; \quad P' = 2,71 \ атм$$

На практике степень диссоциации электролитов обычно определяют не криоскопическим, а более простым методом, основанным на измерении электропроводности растворов.

Как известно, электропроводностью раствора называется его способность проводить ток. Между электропроводностью и диссоциацией существует тесная связь. Так как только диссоциированная часть электролита принимает участие в проведении тока, то понятно, что при прочих равных условиях раствор тем лучше будет проводить ток, чем больше молекул диссоциировало на ионы. Поэтому, измерив электропроводность раствора, можно вычислить и степень диссоциации находящихся в растворе молекул. Не имея возможности останавливаться в настоящем учебнике на описании этого метода, отметим лишь, что значения степеней диссоциации различных электролитов, вычисленные по электропроводности растворов, довольно хорошо совпадают с величинами, полученными криоскопическим методом.

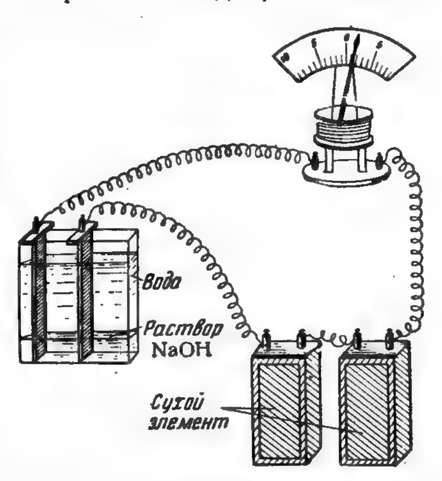


Рис. 71. Установка для демонстрации увеличения электропроводности с разбавлением раствора.

Пользуясь зависимостью между электропроводностью и степенью диссоциации, легко показать на опыте, что последняя увеличивается с разбавлением раствора.

В прямоугольный сосуд (рис. 71) опустим до дна две длинные медные пластинки, отстоящие одна от другой на несколько сантиметров, и соединим их с полюсами батареи из двух сухих элементов, включив в цепь гальванометр. Сначала нальем в сосуд дистиллированной воды. Стрелка гальванометра остается в покое, так как вода не проводит тока. После этого через воронку с длинной трубкой, доходящей до дна сосуда, осторожно прибавим концентрированный раствор едкого натра так, чтобы он расположился тонким слоем

на дне сосуда. Находящееся в концентрированном растворе небольшое число ионов натрия и гидроксила заполняет тот непроводящий промежуток, который существовал в цепи, и стрелка гальванометра несколько отклоняется, указывая на наличие тока. Будем теперь осторожно размешивать жидкость в сосуде. Отклонение стрелки постепенно увеличивается, указывая на увеличение электропроводности; стрелка перестает отклоняться лишь тогда, когда жидкость сделается однородной. Так как при перемешивании жидкости количество едкого натра между электродами остается неизменным, то с точки зрения теории Аррениуса увеличение электропроводности вызывается увеличением числа ионов в растворе. Таким образом, степень диссоциации едкого натра растет с разбавлением раствора.

84. Сильные и слабые электролиты. Измерение степени диссоциации различных электролитов показало, что отдельные электролиты при одинаковой нормальности растворов диссоциируют на ионы весьма различно.

Особенно велика разница в значениях степени диссоциации кислот. Например, азотная и соляная кислоты в 0,1 н. растворах почти полностью распадаются на ионы; угольная же, синильная и другие кислоты диссоциируют при тех же условиях лишь в незначительной степени.

Из растворимых в воде оснований (щелочей) слабо диссоциирующим является гидроокись аммония, остальные щелочи хорошо диссоциируют. Все соли, за небольшим исключением, также хорошо диссоциируют на ионы.

Различие в значениях степени диссоциации отдельных кислот обусловливается характером валентной связи между атомами, образующими их молекулы. Чем более полярна связь между водородом и остальной частью молекулы, тем легче отщепляется водород, тем сильнее будет диссоциировать кислота.

Электролиты, хорошо диссоциирующие на ионы, получили название с и л ь н ы х электролитов в отличие от с л а б ы х электролитов, образующих в водных растворах лишь незначительное число ионов. Растворы сильных электролитов сохраняют высокую электропроводность даже при очень больших концентрациях. Наоборот, электропроводность растворов слабых электролитов быстро падает с увеличением концентрации. К сильным электролитам относятся такие кислоты, как соляная, азотная, серная и некоторые другие, затем щелочи (кроме NH_4OH) и почти все соли.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Так, например, молекулы серной кислоты в первую очередь диссоциируют по уравнению

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$

или точнее

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\cdot} + HSO_4'$$

Отщепление второго иона водорода по уравнению

$$HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$$

или

$$HSO_4' + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\cdot} + SO_4''$$

идет уже значительно труднее, так как ему приходится преодолевать притяжение со стороны двухзарядного иона SO_4'', который, конечно, притягивает к себе ион водорода сильнее, чем однозарядный ион HSO_4'. Поэтому вторая ступень диссоциации или, как говорят, вторичная диссоциация происходит в гораздо меньшей степени, чем первичная, и в обычных растворах серной кислоты содержится лишь небольшое число ионов SO_4''.

Фосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует в три ступени:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2PO_4'$$
$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''$$
$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\cdot} + PO_4'''$$

Молекулы H_3PO_4 сильно диссоциируют на ионы $H^{\cdot}$ и H_2PO_4'. Ионы H_2PO_4' ведут себя, как более слабая кислота, и диссоциируют на $H^{\cdot}$ и HPO_4'' в меньшей степени. Ионы же HPO_4'' диссоциируют, как очень слабая кислота, и почти не дают ионов $H^{\cdot}$ и PO_4'''.

Основания, содержащие более одной гидроксильной группы в молекуле, тоже диссоциируют ступенчато. Например:

$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows BaOH^{\cdot} + OH'$$
$$BaOH^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + OH'$$

Что касается солей, то нормальные соли всегда диссоциируют на ионы металлов и кислотных остатков. Например:

$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + 2Cl'$$
$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + SO_4''$$

Кислые соли, подобно многоосновным кислотам, диссоциируют ступенчато. Например:

$$NaHCO_3 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HCO_3'$$
$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''$$

Однако степень диссоциации по второй ступени очень мала, так что раствор кислой соли содержит лишь незначительное число ионов водорода.

Основные соли диссоциируют на ионы основных и кислотных остатков. Например:

$$Fe(OH)Cl_2 \rightleftarrows FeOH^{\cdot\cdot} + 2Cl'$$

Вторичной диссоциации ионов основных остатков на ионы металла и гидроксила почти не происходит.

В табл. 11 приведены числовые значения степени диссоциации некоторых кислот, оснований и солей в 0,1 н. растворах.

С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. Поэтому в очень концентрированных растворах даже сильные кислоты диссоциированы сравнительно слабо. Для примера приводим значения степени диссоциации обычно употребляемых в лаборатории концентрированных кислот:

	Степень диссоциации %
Соляная кислота (35% HCl)	13,6
Азотная кислота (62% HNO_3)	9,6
Серная кислота (95% H_2SO_4)	1

85. Константа диссоциации. Так как электролитическая диссоциация является обратимой реакцией, приводящей к состоянию равновесия между недиссоциированными молекулами и ионами, то она подчиняется закону действия масс. Следовательно, можно вывести константу равновесия этой реакции совершенно так же, как это делается для других обратимых реакций. Возьмем, например, электролит, молекула которого XY диссоциирует на ионы $X^{\cdot}$ и Y':

$$XY \rightleftarrows X^{\cdot} + Y'$$

Обозначим концентрацию недиссоциированных молекул через $[XY]$, а концентрации ионов через $[X^{\cdot}]$ и $[Y']$, тогда при равновесии будем иметь:

$$\frac{[X^{\cdot}] \cdot [Y']}{[XY]} = K$$

Константа равновесия K называется в этом случае **константой диссоциации**. Величина ее характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Действительно, из предыдущего уравнения видно, что чем больше K, тем больше должны быть концентрации ионов при равновесии, т. е. тем сильнее диссоциирует электролит.

Между константой диссоциации и степенью диссоциации электролита существует определенная зависимость, позволяющая выразить одну величину с помощью другой. Если обозначить молярную концентрацию электролита, распадающегося на два иона, через C, а степень его диссоциации в данном растворе через α, то концентрация каждого из ионов будет $C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул C (1—α). При таких условиях уравнение константы диссоциации принимает вид:

$$\frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = K \quad \text{или} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

Таблица 11

Степень диссоциации кислот *, оснований и солей в 0,1 н. растворах при 18 °C

Электролит	Формула	Степень диссоциации %
Кислоты		
Соляная	HCl	92
Бромистоводородная	HBr	92
Иодистоводородная	HJ	92
Азотная	HNO_3	92
Серная	H_2SO_4	58
Сернистая	H_2SO_3	34
Фосфорная	H_3PO_4	27
Фтористоводородная	HF	8,5
Уксусная	CH_3COOH	1,3
Угольная	H_2CO_3	0,17
Сероводородная	H_2S	0,07
Синильная	HCN	0,01
Борная	H_3BO_3	0,01
Основания		
Гидроокись бария	$Ba(OH)_2$	92
Едкое кали	KOH	89
Едкий натр	$NaOH$	84
Гидроокись аммония	NH_4OH	1,3
Соли		
Хлористый калий	KCl	86
Хлористый аммоний	NH_4Cl	85
Хлористый натрий	$NaCl$	84
Азотнокислый калий	KNO_3	83
Азотнокислое серебро	$AgNO_3$	81
Уксуснокислый натрий	CH_3COONa	79
Хлористый цинк	$ZnCl_2$	73
Сернокислый натрий	Na_2SO_4	69
Сернокислый цинк	$ZnSO_4$	40
Сернокислая медь	$CuSO_4$	40

* Для многоосновных кислот указана степень первичной диссоциации.

Это уравнение выражает так называемый закон разбавления Оствальда и дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Обратно, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, легко рассчитать константу диссоциации. При расчетах концентрация недиссоциированных молекул выражается в грамм-молекулах (молях) на литр. Соответственно и концентрация ионов выражается в грамм-ионах * на литр.

Константа равновесия не зависит от концентрации взятых для реакции веществ. Поэтому, если в растворе электролита действительно существует равновесие, о котором говорит теория Аррениуса, то величина константы диссоциации, для какой бы концентрации раствора мы ее ни вычисляли, должна оставаться постоянной. Попробуем сделать подобного рода расчет и таким образом проверить теорию Аррениуса.

Возьмем какой-нибудь слабый электролит, например уксусную кислоту, диссоциирующую по уравнению

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'$$

и вычислим для нее константу диссоциации, исходя хотя бы из 0,1 н. раствора. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 н. растворе равна 0,0132. Подставляя эти данные в уравнение константы равновесия

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

получаем:

$$K = \frac{(0{,}0132)^2}{1-0{,}0132} \cdot 0{,}1 = 0{,}0000176, \quad \text{или} \quad 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

Произведем аналогичный расчет для 0,01 н. раствора, где степень диссоциации равна 0,041:

$$K = \frac{(0{,}041)^2}{1-0{,}041} \cdot 0{,}01 = 0{,}0000175, \quad \text{или} \quad 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

Эти две величины, найденные нами для константы диссоциации уксусной кислоты, очень хорошо согласуются между собой. Согласуются они и с величинами, вычисленными для других концентраций уксусной кислоты. Следовательно, диссоциация уксусной кислоты — типичного слабого электролита — подчиняется закону действия масс.

---

* Грамм-ионом называется количество ионов, масса которых в граммах численно равна массе иона, выраженной в углеродных единицах. Например, грамм-ион Cl' равен 35,5 *г*, грамм-ион OH' равен 17 *г* и т. д.

Совершенно иная картина получается для растворов сильных электролитов. В качестве иллюстрации приводим результаты вычислений константы диссоциации хлористого калия для растворов различной концентрации (табл. 12).

Здесь уже величина K не является константой, так как она не остается постоянной, но возрастает с увеличением концентрации раствора. Изменяемость величины K характерна не только для хлористого калия, но и для любого сильного электролита. Отсюда видно, что *к сильным электролитам закон действия масс неприложим.*

Таким образом, в случае слабых электролитов теория Аррениуса вполне согласуется с экспериментальными данными; для сильных же электролитов в нее должны быть внесены существенные поправки.

Таблица 12

Диссоциация хлористого калия при 18 °С

Концентрация KCl	α	K
2 н.	0,712	3,52
1 н.	0,756	2,34
0,5 н.	0,788	1,46
0,1 н.	0,862	0,536
0,01 н.	0,942	0,152

86. Состояние сильных электролитов в растворе. Теория Аррениуса во всех своих выводах исходит из предположения, что между находящимися в растворе ионами не действуют никакие сколько-нибудь заметные силы и что подвижность ионов не зависит от их концентрации. Но ведь ионы являются электрически *заряженными частицами*. Если в растворах слабых электролитов, где концентрация ионов ничтожна, силами электрического взаимодействия между ионами можно пренебречь, то в растворах сильных электролитов дело обстоит несколько иначе. Вследствие значительной концентрации ионов среднее расстояние между ними сравнительно мало. Например, в насыщенном растворе хлористого натрия среднее расстояние между ионами всего только в 2 раза больше, чем в кристаллах этой соли. При таких условиях силы междуионного притяжения и отталкивания становятся довольно большими. Они-то и являются причиной отклонения сильных электролитов от закона действия масс.

В настоящее время имеется хорошо разработанная теория, которая на основе учета действующих между ионами сил объясняет особенности поведения сильных электролитов в растворах. Ввиду математической сложности этой теории о ней можно дать здесь лишь самое общее представление.

Благодаря исследованиям структуры кристаллов мы знаем, что соли, являющиеся наиболее типичными сильными электролитами, уже в твердом виде состоят не из молекул, а из отдельных ионов. Но если молекулы, как таковые, отсутствуют в массе твердого вещества, то естественно предположить, что они отсутствуют

и в растворе этого вещества. Поэтому следует считать, что в водных растворах все сильные электролиты, независимо от их концентрации, **полностью ионизированы.** Однако в таких растворах ионы не являются вполне свободными, движение их стеснено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы». Пока раствор находится в равновесии, т. е. в нем не происходит химических реакций, диффузии и т. п., ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравновешиваются.

Если опустить в раствор электроды, соединенные с источником электрического тока, то разноименно заряженные ионы начинают перемещаться в противоположные стороны. При этом каждый ион стремится вырваться из своей ионной атмосферы; но покидаемая им атмосфера притягивает его обратно, вследствие чего движение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы, тем меньше будет электропроводность раствора. Отсюда создается впечатление, что с увеличением концентрации число ионов в растворе уменьшается. Но в действительности диссоциация при любых концентрациях остается полной; поэтому, измеряя электропроводность, мы определяем лишь **кажущуюся степень диссоциации.**

Аналогичным образом силы междуионного притяжения и отталкивания влияют и на измеряемую нами величину осмотического давления, которая, несмотря на полную диссоциацию, все же меньше, чем следовало бы ожидать при удвоенном, утроенном и т. д. числе частиц. По этой же причине оказывается ослабленной и способность ионов к химическим реакциям. Словом, все свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует их концентрации (в грамм-ионах на литр), вычисленной в предположении полной диссоциации электролита.

Для оценки этой ослабленной способности ионов к реакциям в настоящее время применяется величина, называемая **активностью.** *Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях.* Активность иона равна его концентрации, умноженной на некоторую дробь,— так называемый **коэффициент активности.** Если коэффициент активности меньше единицы, то это значит, что действия иона ограничены; если же коэффициент активности равен единице, то действия иона не стеснены. Последний случай имеет место только в очень разбавленных растворах, где ионы находятся настолько далеко друг от друга, что с действием междуионных сил практически можно не считаться.

Пользуясь вместо концентраций активностями ионов, можно применять закон действия масс и к сильным электролитам.

Итак, в отличие от представлений Аррениуса современная теория диссоциации принимает, что сильные электролиты в растворе практически полностью распадаются на ионы. Поэтому, если иногда и говорят о степени диссоциации сильных электролитов, то под этим термином подразумевают кажущуюся степень диссоциации, определяемую на основании электропроводности или криоскопическим методом.

87. Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. В предыдущих параграфах мы познакомились с теорией электролитической диссоциации. Рассмотрим теперь в свете этой теории свойства тех веществ — кислот, оснований и солей, которые являются электролитами в водных растворах.

1. Кислоты. Как известно, для кислот характерны следующие свойства:

а) кислый вкус;

б) способность изменять цвета многих индикаторов, в частности окрашивать лакмус в красный цвет;

в) способность растворять некоторые металлы с выделением водорода;

г) способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей.

Все эти свойства кислоты проявляют только в растворах и притом почти исключительно в водных растворах. Так, например, сухой хлористый водород или раствор его в бензоле совсем не обладает кислотными свойствами, даже не окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, а раствор его в воде — соляная кислота — одна из наиболее типичных кислот; точно так же безводная серная кислота совершенно не действует на цинк при обыкновенной температуре, тогда как ее водный раствор энергично реагирует с цинком, выделяя водород.

Но в водных растворах, как мы теперь знаем, присутствуют не молекулы кислот, а главным образом свободные ионы. Понятно, что и свойства таких растворов должны зависеть от свойств отдельных ионов, а не целых молекул.

Так как при диссоциации любой кислоты обязательно образуются водородные ионы, то все свойства, которые являются общими для водных растворов кислот, мы должны приписать водородным ионам, или, точнее, ионам гидроксония. Это они окрашивают лакмус в красный цвет, они вступают в реакцию с металлами, сообщают кислотам кислый вкус и т. д. С устранением водородных ионов, например при нейтрализации, исчезают и кислотные свойства. Поэтому теория электролитической диссоциации определяет *кислоты* как *электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием ионов водорода и не дающие никаких других положительно заряженных ионов.* Последнее добавление необходимо потому, что некоторые кислые соли, как, например, KH_2PO_4, $NaHSO_4$, также отщепляют

в водных растворах ионы водорода, но наряду с ними образуют и положительно заряженные ионы металлов *.

Кислоты, у которых ярко проявляются перечисленные выше свойства, называются **сильными** кислотами. Так как носителями кислотных свойств являются ионы водорода, то, конечно, кислота будет тем сильнее, чем больше концентрация ионов водорода в ее растворе при данном разбавлении, т. е. чем лучше кислота диссоциирует. Сильными являются, например, соляная и азотная кислоты, которые, вероятно, диссоциированы целиком, но вследствие электрического взаимодействия между ионами их кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна примерно 92%. Наоборот, такие кислоты, степень диссоциации которых не велика, как, например, уксусная, угольная и др., считаются слабыми.

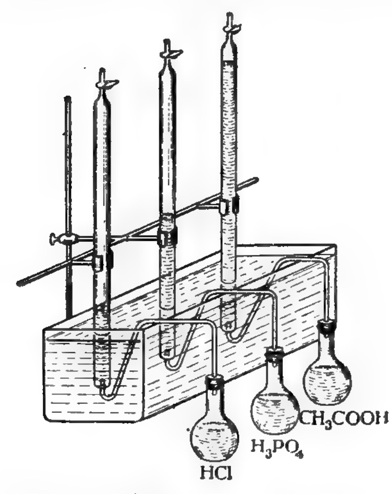


Рис. 72. Прибор для сравнения силы различных кислот по скорости выделения водорода.

Таким образом, мерой силы кислот служит степень их диссоциации.

О силе кислот можно судить по различным реакциям. В качестве примера укажем на скорость выделения водорода из различных кислот при взаимодействии их с металлами.

Произведем следующий опыт. Нальем в три маленькие колбочки нормальные растворы соляной, фосфорной и уксусной кислот. Бросив в колбочки по одинаковому кусочку цинка или магния, быстро закупорим их пробками с газоотводными трубками, концы которых подведены под отверстия бюреток, опрокинутых в ванну с водой (рис. 72). Быстрее всего водород выделяется из соляной кислоты, значительно медленнее из фосфорной и очень медленно из уксусной. Таким образом, если судить о силе кислот по скорости выделения водорода, то наиболее сильной из взятых кислот оказывается соляная, а наименее сильной — уксусная, что вполне согласуется со степенью их диссоциации.

Различие в силе кислот по мере разбавления их растворов водой постепенно сглаживается, так как с увеличением разбавления степень диссоциации всех электролитов растет, приближаясь к 100%.

* Водородные ионы могут также образоваться при растворении солей тяжелых металлов в воде вследствие взаимодействия катионов металлов с водой (см. § 95).

При очень большом разбавлении все кислоты и основания диссоциированы почти нацело, т. е. одинаково сильны. Отсюда не следует, однако, делать вывода, что чем более разбавлена кислота, тем энергичнее она действует. Дело в том, что действие кислоты определяется концентрацией находящихся в ее растворе ионов водорода, которая в свою очередь зависит как от степени диссоциации, так и от общей концентрации кислоты. Хотя с разбавлением раствора степень диссоциации увеличивается, но концентрация кислоты уменьшается, и притом обыкновенно быстрее, чем растет первая. Поэтому в разбавленных растворах концентрация водородных ионов всегда меньше, чем в концентрированных. В сказанном легко убедиться хотя бы на примере соляной кислоты (табл. 13).

Таблица 13

Степень диссоциации и концентрация водородных ионов в растворах HCl

Концентрация HCl	Степень диссоциации %	Концентрация водородных ионов *г-ион/л*
10 н.	12	1,2
1 н.	78	0,78
0,1 н.	92	0,092

2. Основания. Водные растворы оснований обладают следующими общими свойствами:

а) своеобразным «мыльным» вкусом;

б) способностью изменять цвета индикаторов иначе, чем их изменяют кислоты, например окрашивать лакмус в синий цвет;

в) способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей.

Так как общим для всех растворов оснований является присутствие в них гидроксильных ионов, то ясно, что носителем щелочных свойств является ион гидроксила. Поэтому с точки зрения ионной теории *основания — это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с отщеплением гидроксильных ионов* *.

Сила оснований, как и сила кислот, зависит от степени их диссоциации. Наиболее сильные основания — едкий натр и едкое кали, которые в водных растворах, вероятно, диссоциируют полностью, хотя кажущаяся степень их диссоциации в 0,1 н. растворах составляет около 90%. Большинство оснований являются слабыми электролитами.

3. Соли. Соли можно определить как электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода, и отрицательные ионы, отличные от ионов гидроксила. Таких ионов, которые были бы общими для водных растворов всех солей, нет; поэтому соли и не обладают общими свойствами. Как правило, соли хорошо диссоции-

* При растворении некоторых солей в воде также образуются ионы гидроксила, но не за счет соли, а за счет молекул воды (см. § 95).

рованы, и тем лучше, чем меньше валентность образующих соль ионов.

88. Гидроокиси и их диссоциация. Все кислородные кислоты и все основания можно рассматривать как продукты соединения соответствующих окислов с водой и объединить их под общим названием гидратов окислов, или гидроокисей. Например, серную кислоту можно назвать гидроокисью шестивалентной серы, азотную кислоту — гидроокисью пятивалентного азота и т. д.

Принадлежность гидроокиси к классу кислот или к классу оснований определяется тем, на какие ионы она диссоциирует в водном растворе. Если при диссоциации образуются водородные ионы, то мы называем гидроокись кислотой; если же диссоциация идет с отщеплением гидроксильных ионов, то такая гидроокись относится к классу оснований.

В связи с этим различают два типа диссоциации гидроокисей: кислотный тип диссоциации:

$$R—O \vdots H \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}$$

и основной тип диссоциации:

$$R \vdots O—H \rightleftarrows R^{\cdot} + OH'$$

Таким образом, при диссоциации гидроокисей разрыв молекулы может происходить или по месту связи кислорода с водородом (кислотный тип диссоциации), или по месту связи элемента R с кислородом (основной тип диссоциации).

Характер диссоциации зависит от положения элемента R в периодической системе, что и определяет относительную прочность связей между этим элементом и кислородом, с одной стороны, и между кислородом и водородом, с другой стороны.

Зная, какими свойствами обладает гидроокись, кислотными или основными, мы соответственно пишем и ее формулу, ставя на первом месте водород, если это кислота, или металл, если это основание. Например: борная кислота изображается формулой H_3BO_3, а не $B(OH)_3$; гидроокись железа — формулой $Fe(OH)_3$, а не H_3FeO_3.

Кроме кислотных и основных гидроокисей, существуют еще так называемые амфотерные гидроокиси, которые в зависимости от среды ведут себя или как кислоты или как основания. Примером их могут служить $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др., с которыми мы познакомимся при изучении металлов.

Амфотерные гидроокиси взаимодействуют и с кислотами и со щелочами с образованием солей. Так, например, гидроокись цинка растворяется в кислотах, образуя цинковые соли этих кислот:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

но та же гидроокись растворяется в щелочах, выступая в данном случае в роли цинковой кислоты H_2ZnO_2 и образуя ее соли:

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

На практике характер гидроокисей, их принадлежность к тому или иному классу устанавливают или с помощью индикаторов, если гидроокиси растворимы в воде (растворимые кислоты, щелочи), или в случае нерастворимых гидроокисей — по их отношению к кислотам и щелочам.

Гидроокиси-кислоты растворяются в щелочах, но нерастворимы в других кислотах; гидроокиси-основания растворяются в кислотах, но нерастворимы в щелочах, и, наконец, амфотерные гидроокиси растворяются и в кислотах и в щелочах.

Состав любой гидроокиси должен был бы выражаться общей формулой $R(OH)_x$, где x — валентность элемента R. Однако в тех случаях, когда валентность элемента R больше двух, гидроокиси нередко отщепляют часть воды, переходя в более бедные водой соединения. Например, гидроокись трехвалентного хрома может существовать в виде $Cr(OH)_3$, но также и в виде $Cr\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$.

Элементы же с валентностью больше четырех редко образуют гидроокиси с полным числом гидроксильных групп. Так, пятивалентному фосфору должна была бы отвечать гидроокись $P(OH)_5$, между тем наиболее богатая водородом гидроокись фосфора — ортофосфорная кислота — содержит только три гидроксильные группы. Образование ее из фосфорного ангидрида P_2O_5 и воды можно представить следующим образом:

$$P_2O_5 + 5H_2O \rightarrow 2P(OH)_4(OH) \;[\text{P}-\text{O}\,\text{H} \text{ и } \text{OH выделены}] \rightarrow 2P(OH)_3{=}O \text{ (или } H_3PO_4) + 2H_2O$$

Опытные данные показывают, что атомы элементов второго периода могут быть химически связаны не более чем с тремя атомами кислорода. Поэтому формула азотной кислоты

$$HNO_3 \text{ или } HO{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{smallmatrix}, \text{ но не } HO{-}N(OH)_4$$

формула угольной кислоты

$$H_2CO_3 \text{ или } (HO)_2C{=}O, \text{ а не } (HO)_2C(OH)_2$$

С атомами элементов третьего и четвертого периодов обычно находятся в непосредственной химической связи уже четыре атома кислорода, как это следует из рассмотрения формул соответствующих гидроокисей:

Кремневая кислота	Фосфорная кислота	Серная кислота	Хлорная кислота
H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$

```
HO\    /OH      HO\            HO\   //O              //O
    Si          HO—P=O             S           HO—Cl=O
HO/    \OH      HO/            HO/   \\O              \\O
```

Германиевая кислота	Мышьяковая кислота	Селеновая кислота	Марганцовая кислота
H_4GeO_4	H_3AsO_4	H_2SeO_4	$HMnO_4$

```
HO\    /OH      HO\             HO\    //O              //O
    Ge          HO—As=O             Se          HO—Mn=O
HO/    \OH      HO/             HO/    \\O              \\O
```

Такие кислоты, как метакремневая H_2SiO_3 и метафосфорная HPO_3, на первый взгляд представляют исключения из этого правила. Однако приведенные формулы этих кислот являются лишь простейшими и не отображают подлинного состава их молекул, который, по современным данным, отвечает формулам $(H_2SiO_3)_x$ и $(HPO_3)_x$, где x равно трем или больше трех.

Наибольшее число атомов кислорода, которое может быть сгруппировано около атома элемента пятого периода (в соответствующем его валентном состоянии), равно шести. Примерами могут служить теллуровая и иодная кислоты:

Теллуровая кислота	Иодная кислота
H_6TeO_6	H_5JO_6

```
HO\     /OH      HO\    /OH
HO—Te—OH         HO—J=O
HO/     \OH      HO/    \OH
```

Таким образом, состав молекул гидроокисей определяется не только валентностью элементов (что в свою очередь зависит от принадлежности элемента к той или иной группе периодической системы), но и нахождением элемента в определенном периоде.

89. Смещение ионных равновесий. Равновесие в растворах электролитов между недиссоциированными молекулами и их ионами, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока внешние условия одни и те же; изменение условий влечет за собой смещение равновесия в ту или иную сторону. Мы уже видели, что увеличение объема раствора путем прибавления к нему воды смещает равновесие в сторону образования нового количества

ионов (степень диссоциации увеличивается); уменьшение объема при испарении воды вызывает обратный эффект.

Точно так же нарушается равновесие и при изменении концентрации одного из находящихся в растворе ионов: увеличение концентрации смещает равновесие в сторону образования недиссоциированных молекул, причем одновременно уменьшается концентрация другого иона. Например, если к раствору уксусной кислоты CH_3COOH, диссоциирующей по уравнению

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'$$

прибавить раствор ее соли, содержащей большое число ионов CH_3COO', то равновесие диссоциации смещается влево, т. е. степень диссоциации уксусной кислоты уменьшается. Отсюда приходим к выводу, что *введение в раствор слабого электролита одноименных ионов* (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) *уменьшает степень диссоциации этого электролита.* Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, при введении в раствор указанной кислоты гидроксильных ионов увеличивается диссоциация кислоты вследствие связывания ионов водорода.

Рассмотрим еще очень важный случай смещения равновесия в насыщенном растворе электролита. На стр. 215 было указано, что при растворении твердого вещества в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т. е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие. При растворении сильных электролитов, например солей, кристаллы которых построены из ионов, в раствор переходят не молекулы, а отдельные ионы, следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между перешедшими в раствор ионами и твердой фазой растворяемого вещества, или, точнее говоря, между свободными ионами в растворе и связанными ионами в кристаллах соли. Например, в насыщенном растворе сернокислого кальция $CaSO_4$ должно существовать равновесие:

$$\underset{\text{связанные ионы твердой соли}}{Ca^{++}(SO_4)^{--}} \rightleftarrows \underset{\text{свободные ионы в растворе}}{Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''}$$

Применяя к этому гетерогенному равновесию закон действия масс и помня, что концентрация твердой фазы не входит в выражение константы равновесия (см. стр. 189), можно написать:

$$[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4''] = K$$

Таким образом, *в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре.* Так как эта величина характеризует способность электролита растворяться, то ее называют

произведением растворимости электролита и обозначают буквами ПР.

Заменив в предыдущем уравнении обозначение *K* на $ПР_{CaSO_4}$, получим:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4'']$$

Численное значение произведения растворимости нетрудно найти, зная растворимость соответствующего электролита. Например, растворимость сернокислого кальция $CaSO_4$ при 20 °C равняется $1,5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л,* т. е. в одном литре насыщенного при 20 °C раствора сернокислого кальция содержится $1,5 \cdot 10^{-2}$ *моль* $CaSO_4$. Так как при диссоциации каждая «молекула» сернокислого кальция дает один ион $Ca^{\cdot\cdot}$ и один ион SO_4'', то очевидно, что концентрация каждого из них равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л.* Следовательно, произведение растворимости сернокислого кальция

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [SO_4''] = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} = 2,25 \cdot 10^{-4}$$

Приведенный расчет, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, является не вполне точным, так как при расчете не учтено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, то произведение растворимости сернокислого кальция будет выражено несколько меньшей величиной. В случае очень мало растворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

Понятно, что в тех случаях, когда молекула электролита содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении величины произведения растворимости должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$ПР_{PbJ_2} = [Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [J']^2$$

Что же произойдет, если к насыщенному раствору сернокислого кальция прибавить другой, хорошо растворимый электролит, содержащий общий с сернокислым кальцием ион, например сернокислый калий? Вследствие увеличения концентрации ионов SO_4'' существующее в растворе равновесие, очевидно, начнет смещаться в сторону образования твердого сернокислого кальция. Другими словами, ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и SO_4'' будут удаляться из раствора, образуя осадок сернокислого кальция, до тех пор, пока произведение их концентраций не станет снова равно произведению растворимости сернокислого кальция. В результате количество сернокислого кальция в растворе уменьшится.

В справедливости сказанного легко убедиться на опыте, прибавив к насыщенному раствору сернокислого кальция немного концентрированного раствора сернокислого калия. Тотчас же образуется белый кристаллический осадок сернокислого кальция.

Таким образом, мы приходим к выводу, что *растворимость электролита уменьшается от введения в раствор одноименных*

ионов. Исключением являются те случаи, когда происходит связывание одного из находящихся в растворе ионов с вводимыми ионами, приводящее к образованию более сложных (комплексных) ионов.

Из сказанного следует, что осадок какого-либо малорастворимого электролита образуется при реакции всякий раз, как только произведение концентраций его ионов в растворе превысит величину произведения растворимости вещества.

Правило произведения растворимости позволяет решать многочисленные вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии. Надо, однако, иметь в виду, что *произведение растворимости является постоянной величиной только для малорастворимых веществ* и при условии, что концентрации вводимых в раствор одноименных ионов не слишком велики. Для хорошо растворимых электролитов величина произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в зависимости от присутствия бо́льших или меньших количеств других веществ *. Поэтому расчеты, производимые по правилу произведения растворимости, в этих случаях приводят к неверным результатам. Тем не менее правилом произведения растворимости можно с успехом пользоваться при качественном объяснении различных реакций аналитической химии.

90. Реакции в растворах электролитов как реакции их ионов. Когда мы растворяем в воде какой-нибудь сильный электролит, то получаем раствор, содержащий, согласно современным воззрениям, исключительно ионы, а не молекулы данного электролита. Каждый ион обладает своими характерными свойствами, которые он сохраняет в любом растворе независимо от того, какие еще ионы присутствуют в этом растворе. Например, ион гидроксила, какую бы щелочь мы ни взяли, всегда будет окрашивать лакмус в синий цвет, сообщать раствору мыльный вкус и т. д. Таким образом, раствор электролита по существу представляет собой смесь ионов (или их гидратов) с молекулами воды. Отсюда ясно, что при смешивании растворов двух сильных электролитов в реакцию могут вступать только ионы, но не молекулы электролитов, которых нет в растворах. Поэтому и результат реакции должен зависеть исключительно от того, какие ионы находились во взятых растворах. Разберем, например, реакции, происходящие при смешивании растворов, содержащих соли серебра, с растворами различных солей соляной кислоты:

$$AgNO_3 + NaCl = \downarrow AgCl + NaNO_3$$

$$Ag_2SO_4 + CuCl_2 = \downarrow 2AgCl + CuSO_4$$

$$CH_3COOAg + KCl = \downarrow AgCl + CH_3COOK$$

* Эти изменения происходят вследствие изменения коэффициентов активности ионов.

Во всех случаях получается характерный белый творожистый осадок нерастворимого в воде хлористого серебра.

Образование одного и того же осадка при взаимодействии трех пар совершенно различных веществ трудно объяснить на основании молекулярной теории. Если образование осадка мотивировать тем, что вступающие в реакцию вещества каждый раз содержат элементы хлор и серебро, то можно привести целый ряд примеров, когда при таких же условиях хлористое серебро не образуется. Так, если подействовать раствором азотнокислого серебра $AgNO_3$ на раствор бертолетовой соли $KClO_3$, то, несмотря на содержание в бертолетовой соли хлора, никакого осадка не получится. Не получится осадка также и при действии солей серебра на различные органические соединения, содержащие хлор, например на хлороформ $CHCl_3$, хлорпикрин CCl_3NO_2 и др.

Но затруднения сразу отпадают, если стать на точку зрения ионной теории. Ведь в реакцию вступают не взятые вещества как таковые, а те ионы, на которые они диссоциировали в растворах. Все растворы солей серебра наряду с другими ионами обязательно содержат ионы серебра $Ag^{\cdot}$, а все растворы солей соляной кислоты — ионы хлора Cl'. Смешивая эти растворы попарно, мы даем возможность взаимодействовать одним и тем же ионам — ионам хлора и серебра, а потому и получаем во всех трех случаях один и тот же осадок — хлористое серебро. Очевидно, что хлористое серебро образуется каждый раз, когда ионы серебра встречаются в растворе с ионами хлора.

Таким образом, с помощью ионов серебра мы легко можем обнаружить присутствие в растворе ионов хлора и, обратно, с помощью ионов хлора — присутствие ионов серебра. Следовательно, ион Cl' может служить реактивом на ион $Ag^{\cdot}$, а ион $Ag^{\cdot}$ — реактивом на ион Cl'. Но если хлор содержится в растворе не в виде свободных ионов Cl', а входит в состав других ионов или недиссоциированных молекул, то ионы серебра не помогут нам открыть присутствие хлора.

Мы уже говорили выше, что бертолетова соль и органические соединения, содержащие хлор, не дают осадка хлористого серебра при действии солей серебра. Происходит это потому, что бертолетова соль диссоциирует по уравнению

$$KClO_3 \rightleftarrows K^{\cdot} + ClO_3'$$

так что ее раствор не содержит ионов Cl', а указанные выше органические соединения хлора вообще не диссоциируют на ионы.

Все сказанное приводит к выводу, что *реакции между электролитами в растворах — это реакции их ионов.*

91. Ионные уравнения. В обыкновенных химических уравнениях не учитывается диссоциация молекул на ионы, поэтому для выражения сущности реакций, происходящих при взаимодействии

между электролитами в растворах, пользуются так называемыми *ионными уравнениями*. Выведем такое уравнение для одной из разбиравшихся в предыдущем параграфе реакций, например для реакции

$$AgNO_3 + NaCl = NaNO_3 + \downarrow AgCl$$

Чтобы осуществить эту реакцию, смешаем растворы азотнокислого серебра и хлористого натрия. Получается осадок хлористого серебра, а азотнокислый натрий остается в растворе.

Принимая во внимание, что азотнокислое серебро, хлористый натрий и азотнокислый натрий полностью диссоциированы в растворах и только осадок хлористого серебра состоит из связанных друг с другом ионов серебра и хлора, перепишем предыдущее уравнение в следующем виде:

$$Ag^{\cdot} + NO_3' + Na^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + NO_3' + \downarrow AgCl$$

Что же изменилось после смешивания растворов? Ионы NO_3' и $Na^{\cdot}$ как были свободными до смешивания, так и остались такими же после смешивания. Взаимодействие произошло только между ионами $Ag^{\cdot}$ и ионами Cl', которые соединились друг с другом и образовали нерастворимое хлористое серебро. Следовательно, ионы NO_3' и $Na^{\cdot}$ никакого участия в реакции не принимали. Но в таком случае мы можем не отмечать их в уравнении реакции, как не отмечали и раньше присутствия воды или воздуха при реакциях. Исключив обозначения этих ионов из обеих частей уравнения, получим:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = \downarrow AgCl$$

Это и есть ионное уравнение рассматриваемой реакции. Оно гораздо проще молекулярного уравнения и в то же время выражает самую сущность происходящей реакции. Очевидно, что какую бы растворимую соль серебра и соляной кислоты мы ни взяли, реакция между ними выразится таким же ионным уравнением, так как во всех этих случаях будет происходить один и тот же химический процесс — соединение ионов серебра с ионами хлора и образование хлористого серебра.

Следовательно, ионные уравнения, в отличие от обыкновенных молекулярных уравнений, относятся не к одной какой-нибудь реакции между определенными веществами, но охватывают целую группу аналогичных реакций. В этом их главная ценность и значение.

92. Механизм реакций обмена в растворах электролитов. Огромное число реакций, протекающих между электролитами в водных растворах, относится к типу реакций обмена. Рассмотрим механизм этих реакций несколько подробнее, причем будем считать, что сильные электролиты полностью диссоциированы.

В общем виде реакция обмена может быть выражена уравнением

$$AB + CD = AD + CB$$

Предположим, что AB и CD — сильные электролиты и, следовательно, растворы их содержат исключительно свободные ионы A˙, B′, C˙ и D′. Тогда результат реакции будет всецело зависеть от растворимости и способности к диссоциации образующихся веществ AD и CB. Здесь возможны два основных случая: 1) образующиеся вещества тоже сильные электролиты, хорошо растворимые в воде и 2) одно или оба образующихся вещества нерастворимы или являются слабыми электролитами.

Посмотрим на конкретных примерах, что происходит в том и другом случае.

Смешаем растворы двух сильных электролитов хлористого натрия NaCl и азотнокислого калия KNO_3. Взаимодействие между ними в молекулярной форме выразится уравнением

$$NaCl + KNO_3 = NaNO_3 + KCl$$

Так как азотнокислый натрий и хлористый калий хорошо растворимы в воде, то раньше считали, что эта реакция не доходит до конца и приводит к состоянию равновесия между взятыми и образующимися солями. Теперь мы знаем, что все четыре соли, как сильные электролиты, полностью диссоциированы на ионы. Поэтому, переходя к ионному уравнению реакции, можно написать:

$$Na^{\cdot} + Cl' + K^{\cdot} + NO_3' = Na^{\cdot} + NO_3' + K^{\cdot} + Cl'$$

Отсюда видно, что как до смешивания растворов, так и после него в растворе будут находиться только свободные ионы:

$$Na^{\cdot}, \quad K^{\cdot}, \quad Cl' \quad и \quad NO_3'$$

Таким образом, *в данном случае вообще не происходит никакой реакции*. Этот вывод подтверждается и тем, что при смешивании растворов хлористого натрия и азотнокислого калия не наблюдается ни выделения, ни поглощения тепла, что указывает на отсутствие химического превращения.

Иначе обстоит дело, если одно из образующихся веществ является слабым электролитом. Рассмотрим, например, реакцию, происходящую при смешивании раствора уксуснокислого натрия CH_3COONa с раствором соляной кислоты:

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

До смешивания растворы содержали ионы $Na^{\cdot}$, CH_3COO', $H^{\cdot}$ и Cl′. После смешивания ионы CH_3COO', встречаясь в растворе с ионами $H^{\cdot}$, будут соединяться с ними, образуя недиссоциированные

молекулы слабого электролита — уксусной кислоты CH_3COOH. Это будет происходить до тех пор, пока в растворе не останется лишь такое число ионов $H^{\cdot}$ и CH_3COO', которое соответствует степени диссоциации уксусной кислоты. В результате раствор будет содержать ионы натрия и хлора, молекулы уксусной кислоты и незначительное число ионов $H^{\cdot}$ и CH_3COO'. Пренебрегая последним, можно изобразить происходящую реакцию ионным уравнением

$$H^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + CH_3COO' = Na^{\cdot} + Cl' + CH_3COOH$$

или, исключив ионы, не участвующие в реакции:

$$\mathbf{H^{\cdot} + CH_3COO' = CH_3COOH}$$

Следовательно, вся реакция сводится к образованию недиссоциированных молекул уксусной кислоты из ионов $H^{\cdot}$ и CH_3COO'. Такую реакцию называют вытеснением слабой кислоты из ее соли сильной кислотой, потому что при этой реакции сильная кислота (соляная) заменяется в растворе слабой кислотой (уксусной).

Другим примером реакции, при которой происходит образование слабо диссоциирующего вещества, является реакция нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, например:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Так как одно из образующихся при этой реакции веществ — вода — практически почти не диссоциирует на ионы, то, переходя к ионному уравнению, получим:

$$H^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

$$\mathbf{H^{\cdot} + OH' = H_2O}$$

Последнее уравнение выражает процесс нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием. Следовательно, нейтрализация сводится к образованию молекул воды из ионов водорода (или гидроксония) и ионов гидроксила.

Если всякий процесс нейтрализации сильной кислоты сильным основанием состоит только в соединении водородных и гидроксильных ионов, то и количество выделяющегося при нем тепла всегда должно быть одно и то же, независимо от природы кислоты или основания. Опыт действительно подтверждает этот вывод: при нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием на каждую грамм-молекулу образующейся воды выделяется около 13,8 *ккал* тепла:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O + 13{,}75 \textit{ ккал}$$

$$HNO_3 + KOH = KNO_3 + H_2O + 13{,}77 \textit{ ккал}$$

$$HCl + KOH = KCl + H_2O + 13{,}75 \textit{ ккал}$$

Реакции, аналогичные реакциям, протекающим с образованием слабого электролита, происходят и в тех случаях, когда одно из образующихся веществ нерастворимо и выделяется из раствора в виде осадка или в виде газа. Примером могут служить уже разобранные раньше реакции взаимодействия солей серебра с солями соляной кислоты, которые сводятся к образованию нерастворимого хлористого серебра из ионов серебра и хлора:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = \downarrow AgCl$$

Правда, абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому при образовании хлористого серебра некоторое число ионов серебра и хлора, соответствующее произведению растворимости хлористого серебра, остается в растворе. Поскольку это число ничтожно, мы при выражении реакции ионным уравнением им пренебрегаем. Так же точно мы поступаем и при составлении ионных уравнений других реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых веществ.

Разберем теперь, как будет протекать реакция, если одно из вступающих в реакцию веществ — слабый электролит. Конечно, если вещества, которые могли бы образоваться в результате реакции, сильные электролиты, то никакой реакции не произойдет, как, например, при смешивании растворов уксусной кислоты и хлористого калия. Но если одно или оба образующиеся вещества еще более слабые электролиты, чем вступающий в реакцию электролит, то последний может почти целиком подвергнуться превращению. В качестве примера возьмем реакцию нейтрализации уксусной кислоты едким натром:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

Смешав растворы уксусной кислоты и едкого натра, мы получим раствор, который в первый момент будет содержать ионы натрия и гидроксила и небольшое число ионов $H^{\cdot}$ и CH_3COO', находящихся в равновесии с недиссоциированными молекулами уксусной кислоты:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'$$

При встрече ионы водорода и гидроксила будут соединяться, образуя молекулы практически недиссоциированной воды. По мере связывания ионов водорода равновесие между молекулами уксусной кислоты и ее ионами будет нарушаться и начнут диссоциировать новые молекулы. Этот процесс будет проходить до тех пор, пока почти все молекулы уксусной кислоты не распадутся на ионы.

Таким образом, в растворе будут одновременно протекать два процесса — диссоциация молекул уксусной кислоты и образование

молекул воды из ионов водорода и гидроксила. Все происходящее можно представить в виде схемы:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^{\cdot} + CH_3COO'$$
$$+$$
$$NaOH \rightarrow OH' + Na^{\cdot}$$
$$\downarrow$$
$$H_2O$$

В данном случае было бы неправильным изображать реакцию нейтрализации таким же ионным уравнением, как и реакцию нейтрализации сильных кислот сильными основаниями, т. е.

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

так как свободных ионов водорода во взятом нами растворе почти не было, — они образовывались постепенно, по мере течения реакции, из молекул уксусной кислоты. Следовательно, молекулы уксусной кислоты косвенно тоже участвовали в реакции, поставляя все новые и новые ионы водорода по мере связывания последних гидроксильными ионами.

Чтобы отразить это обстоятельство в ионном уравнении, уксусную кислоту изображают в виде молекул, т. е. в том виде, в каком она главным образом и находилась во взятом нами растворе:

$$CH_3COOH + Na^{\cdot} + OH' = H_2O + Na^{\cdot} + CH_3COO'$$

Произведя приведение подобных членов, получаем:

$$\mathbf{CH_3COOH + OH' = H_2O + CH_3COO'}$$

Это уравнение не только отмечает косвенное участие в реакции молекул уксусной кислоты, но и показывает, что в результате реакции, кроме молекул воды, образовалось также большое число ионов CH_3COO', которых до реакции в растворе почти не было.

Так как реакция нейтрализации уксусной кислоты (в отличие от реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями) складывается из двух процессов — диссоциации молекул уксусной кислоты и образования молекул воды, то и теплота нейтрализации уже не равна 13,8 *ккал,* а составляет 13,3 *ккал.* Очевидно, что при диссоциации одного моля уксусной кислоты поглощается 0,5 *ккал* тепла. В других случаях поглощение тепла при диссоциации слабого электролита может быть еще значительнее. Например, при нейтрализации одного моля хлорноватистой кислоты $HClO$ едким натром выделяется всего 9,84 *ккал.*

Из разобранных примеров ионных реакций можно сделать следующий общий вывод:

Обязательным условием течения реакций обмена между электролитами является уход из раствора тех или иных ионов вследствие образования слабо диссоциирующих веществ, или веществ, практи-

чески нерастворимых, выделяющихся из раствора в виде осадка или газа. Иначе говоря, *реакции в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ. Если ни одного из таких веществ при реакции образоваться не может, то не происходит и самой реакции.*

Особого рассмотрения требуют еще реакции, при которых не только не образуются нерастворимые вещества, но, наоборот, нерастворимое в воде вещество растворяется при действии того или иного реактива.

В качестве примера возьмем хотя бы растворение гидроокиси меди в кислотах:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

С первого взгляда может показаться, что эта реакция противоречит сделанному выше обобщению. Однако никакого противоречия здесь нет, так как одно из условий, определяющих направление реакции, а именно образование мало диссоциированного соединения (воды), налицо; оно-то и является причиной растворения гидроокиси меди.

Чтобы разобраться в происходящем процессе с точки зрения ионной теории, нужно прежде всего учесть, что нерастворимость вещества никогда не бывает абсолютной. Поэтому всякая жидкость над осадком «нерастворимого» вещества представляет собой насыщенный раствор этого вещества. В данном случае трудно сказать, содержит ли этот раствор только ионы меди и гидроксила или также и недиссоциированные молекулы гидроокиси меди, так как условия ионизации гидроокисей тяжелых металлов еще мало изучены. Более вероятно, что такие гидроокиси образуют молекулярные решетки и, следовательно, при их растворении в раствор переходят молекулы, которые уже в растворе в большей или меньшей степени диссоциируют на ионы. В таком случае в насыщенном растворе гидроокиси меди будут иметь место два связанных между собой равновесия: одно равновесие между осадком и перешедшими в раствор молекулами гидроокиси меди, другое — между теми же молекулами и образовавшимися из них ионами:

$$\underset{\text{в осадке}}{Cu(OH)_2} \overset{(1)}{\rightleftarrows} \underset{\text{в растворе}}{Cu(OH)_2} \overset{(2)}{\rightleftarrows} \underset{\text{в растворе}}{Cu^{\cdot\cdot} + 2OH'}$$

Когда мы действуем на гидроокись меди кислотой, гидроксильные ионы связываются с водородными ионами кислоты в недиссоциированные молекулы воды. Убыль их тотчас же нарушает равновесие (2), вызывая диссоциацию нового числа молекул гидроокиси меди, что в свою очередь нарушает равновесие (1), заставляя часть осадка перейти в раствор. Образовавшиеся вследствие диссоциации ионы гидроксила снова связываются с ионами водорода и так далее,

пока при достаточном количестве кислоты весь осадок не перейдет в раствор. Все происходящее можно представить в виде схемы:

$$\underset{\text{в осадке}}{Cu(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{в растворе}}{Cu(OH)_2} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

$$+$$

$$2HCl \rightarrow 2Cl' + 2H^{\cdot}$$

$$\downarrow$$

$$2H_2O$$

Подобным же образом объясняется растворение осадков и других нерастворимых в воде электролитов.

Записывая эти реакции ионными уравнениями, мы должны изображать находящиеся в осадке электролиты как неионизированные вещества на том же основании, на каком изображали в виде молекул уксусную кислоту, рассматривая реакцию ее нейтрализации едким натром. Поэтому реакция растворения гидроокиси меди в соляной кислоте выразится ионным уравнением

$$\mathbf{Cu(OH)_2 + 2H^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + 2H_2O}$$

Итак, *чтобы растворить малорастворимый электролит, нужно связывать один из посылаемых им в раствор ионов* *. Чаще всего это достигается введением в раствор ионов, образующих с ионами электролита слабо диссоциирующее вещество.

93. Составление ионных уравнений. Подавляющее большинство реакций, с которыми нам придется сталкиваться при изучении свойств отдельных элементов и их соединений, протекает в растворах электролитов между их ионами. Поэтому весьма важно овладеть техникой составления ионных уравнений.

В предыдущем параграфе были подробно разобраны типичные примеры ионных реакций. На основании всего сказанного там об ионных уравнениях можно рекомендовать следующий порядок их составления:

1. Написать уравнение реакции в молекулярной форме.
2. Переписать то же уравнение, оставив вещества нерастворимые или слабо диссоциирующие в виде молекул и записав все остальные вещества в виде тех ионов, на которые они диссоциируют.
3. Исключить ионы, не участвующие в реакции, т. е. встречающиеся в левой и правой частях уравнения в равном числе.

Для закрепления в памяти этих приемов приведем два примера составления ионных уравнений.

* К такому же выводу можно прийти и другим путем, воспользовавшись понятием о произведении растворимости (см. § 89). В самом деле, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная. Связывая один из ионов электролита путем прибавления к раствору других ионов, образующих с ним недиссоциированные молекулы, мы понижаем произведение концентраций ионов электролита; раствор становится ненасыщенным и должен растворять соприкасающийся с ним осадок.

Пример 1. Составление ионного уравнения реакции между сероводородом (слабая кислота) и сернокислой медью:

$$1)\ CuSO_4 + H_2S = \downarrow CuS + H_2SO_4$$
$$2)\ Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + H_2S = \downarrow CuS + 2H^{\cdot} + SO_4''$$
$$3)\ Cu^{\cdot\cdot} + H_2S = \downarrow CuS + 2H^{\cdot}$$

Пример 2. Составление ионного уравнения реакции между гидроокисью свинца и соляной кислотой:

$$1)\ \downarrow Pb(OH)_2 + 2HCl = \downarrow PbCl_2 + 2H_2O$$
$$2)\ \downarrow Pb(OH)_2 + 2H^{\cdot} + 2Cl' = \downarrow PbCl_2 + 2H_2O$$

Из последнего уравнения ничего нельзя исключить, так как оба иона — ион водорода $H^{\cdot}$ и ион хлора Cl' — участвуют в реакции.

При некотором навыке можно сразу составлять ионные уравнения, минуя первую и вторую стадии. Для этого надо только ясно представлять себе: а) образование какого вещества обусловливает течение данной реакции; б) имеются ли необходимые для его образования ионы в готовом виде в растворе или они образуются в процессе реакции из молекул слабо диссоциирующих или малорастворимых веществ. В этом случае удобнее начинать составление уравнения со второй его половины, т. е. прежде всего написать формулу образующегося вещества, затем те ионы или ионы и молекулы, которые необходимы для его образования, наконец, ионы, получающиеся в результате реакции. После этого надо подобрать коэффициенты.

Для составления ионных уравнений необходимо знать, какие соли растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Некоторые общие данные о растворимости в воде важнейших солей наиболее распространенных металлов приведены в табл. 14.

Таблица 14

Растворимость важнейших солей в воде

	Растворимость солей
Кислоты	
HNO_3	Растворимы все соли
HCl	Растворимы все соли, кроме $AgCl$, $CuCl$, $PbCl_2$ и Hg_2Cl_2
H_2SO_4	Растворимы все соли, кроме $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $PbSO_4$
H_2CO_3	Из нормальных солей растворимы только соли натрия, калия и аммония
H_3PO_4	То же
H_2S	»
Металлы	
Na и K	Растворимы почти все соли

94. Диссоциация воды. Водородный показатель. Одним из наименее диссоциированных веществ, образующихся при реакциях между ионами, является вода. Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает некоторой измеримой электропроводностью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на водородные и гидроксильные ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

По величине электропроводности чистой воды можно вычислить концентрацию ионов водорода и ионов гидроксила в воде. Она оказывается равной 10^{-7} *г-ион/л.*

Применяя к диссоциации воды закон действия масс, можно написать:

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [OH']}{[H_2O]} = K$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = [H_2O] \cdot K$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул H_2O не только в воде, но и во всяком разбавленном водном растворе можно считать величиной постоянной. Поэтому, заменив $[H_2O] \cdot K$ новой константой K_{H_2O}, будем иметь:

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = K_{H_2O}$$

Полученное уравнение показывает, что для воды и разбавленных водных растворов при неизменной температуре произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды. Численное значение ее нетрудно получить, подставив в последнее уравнение концентрации водородных и гидроксильных ионов

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Растворы, в которых концентрация водородных и концентрация гидроксильных ионов одинаковы и равны каждая 10^{-7} г-ион/л, называются *нейтральными растворами.* В кислых растворах больше концентрация водородных ионов, в щелочных — концентрация гидроксильных ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов должно оставаться постоянным.

Если, например, к чистой воде прибавить столько кислоты, чтобы концентрация водородных ионов повысилась до 10^{-3}, то концентрация гидроксильных ионов должна будет понизиться так, чтобы

произведение $[H^{\cdot}] \cdot [OH']$ осталось равным 10^{-14}. Следовательно, в этом растворе концентрация гидроксильных ионов будет:

$$[OH] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

Наоборот, если прибавить к воде щелочи и тем повысить концентрацию гидроксильных ионов, например, до 10^{-5}, то концентрация водородных ионов станет равна:

$$[H^{\cdot}] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

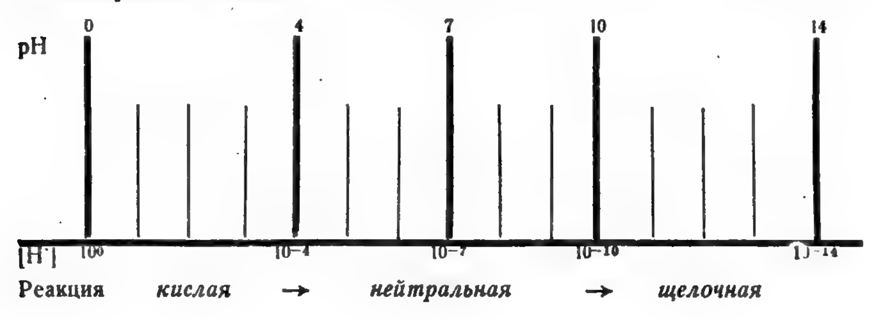
Из приведенных примеров видно, что если мы укажем концентрацию водородных ионов в каком-нибудь водном растворе, то тем самым будет определена и концентрация гидроксильных ионов. Поэтому как степень кислотности, так и степень щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией водородных ионов:

Нейтральный раствор . . . . $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$
Кислый раствор . . . . $[H^{\cdot}] > 10^{-7}$ (например, 10^{-6}, 10^{-5})
Щелочной раствор . . . . $[H^{\cdot}] < 10^{-7}$ (например, 10^{-8}, 10^{-11})

Кислотность или щелочность раствора можно выразить другим, еще более простым и удобным способом: вместо подлинной концентрации водородных ионов указывают ее логарифм, взятый с обратным знаком. Последняя величина называется **водородным показателем** и обозначается через pH:

$$pH = -\lg [H^{\cdot}]$$

Например, если $[H^{\cdot}] = 10^{-5}$, то $pH = 5$; если $[H^{\cdot}] = 10^{-9}$, то $pH = 9$ и т. д. Отсюда ясно, что в нейтральном растворе $pH = 7$. В кислых растворах $pH < 7$, и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах $pH > 7$, и тем больше, чем больше щелочность раствора. Эти соотношения наглядно представлены на следующей схеме:



Для измерения pH существуют различные методы. Качественно же реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых **индикаторами**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Наиболее употребительными индикаторами являются лакмус, фенолфталеин и метиловый оранжевый. Окраски их в кислом, щелочном и нейтральном растворах указаны в табл. 15.

Таблица 15

Окраска различных индикаторов

Индикатор	Реакция раствора		
	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Бесцветная	Малиновая
Метиловый оранжевый	Розовая	Оранжевая	Желтая

Концентрация водородных ионов имеет во многих случаях весьма важное значение. Ее приходится учитывать не только при химических исследованиях, но и при самых разнообразных производственных процессах, а также при изучении явлений, происходящих в живых организмах.

95. Гидролиз солей. Диссоциацией воды на водородные и гидроксильные ионы объясняется очень важное явление — гидролиз солей.

Гидролизом * вообще называется всякое взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды. Например, треххлористый фосфор PCl_3 реагирует с водой, образуя фосфористую кислоту H_3PO_3 и соляную кислоту:

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$$

На практике особенно часто приходится иметь дело с гидролизом солей.

Как известно, соли могут быть получены путем нейтрализации кислот основаниями. Отсюда естественно предположить, что растворы, по крайней мере нормальных солей, т. е. таких, которые являются продуктами полного замещения водорода в кислотах металлами, должны иметь нейтральную реакцию. Однако это предположение оказывается справедливым только в отношении солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями. Соли же, полученные из слабых кислот и сильных оснований или, наоборот,

* Слово «гидролиз» буквально значит «разложение водой».

из сильных кислот и слабых оснований, не дают нейтральной реакции при растворении в воде. Например, раствор хлорного железа $FeCl_3$ дает кислую реакцию, указывающую, как мы знаем, на присутствие водородных ионов (ионов гидроксония); раствор хлорноватистокислого натрия $NaClO$ имеет щелочную реакцию, свойственную гидроксильным ионам; раствор цианистого калия KCN (соль слабой синильной кислоты HCN) тоже дает щелочную реакцию и т. д.

Эти явления можно объяснить взаимодействием ионов воды с ионами растворенной соли, в результате которого образуется избыток водородных или гидроксильных ионов. Хотя концентрация ионов водорода и гидроксила в воде очень мала, но эти ионы находятся в равновесии с огромным числом недиссоциированных молекул воды. Связывание одного из них ионами соли, нарушая равновесие, вызывает диссоциацию новых молекул воды и может повести к накоплению в растворе значительных количеств другого иона, вследствие чего раствор приобретает кислую или щелочную реакцию.

Взаимодействие ионов соли с ионами воды, сопровождающееся обычно изменением концентрации последних, носит название *гидролиза соли.*

Основной причиной гидролиза является образование малодиссоциированных веществ (молекул или ионов).

Гидролиз может протекать различно, в зависимости от силы кислоты и основания, из которых образовалась соль.

Рассмотрим наиболее типичные случаи гидролиза.

Первый случай. Соль слабой кислоты и сильного основания. Примером может служить уксуснокислый натрий CH_3COONa. При растворении в воде уксуснокислый натрий, как и все типичные соли, полностью диссоциирует на ионы $Na^{\cdot}$ и CH_3COO'. Теоретически эти ионы могли бы образовать с ионами воды эквивалентные количества едкого натра и уксусной кислоты; но так как едкий натр сильное основание, то ионы натрия совсем не соединяются с гидроксильными ионами воды.

Наоборот, уксусная кислота — очень слабая кислота, поэтому ионы CH_3COO', встречаясь в растворе с водородными ионами воды, сейчас же начинают связываться с ними, образуя молекулы CH_3COOH. Уменьшение в растворе количества ионов водорода нарушает равновесие между молекулами воды и ее ионами, вызывая дальнейшую диссоциацию воды; образуются новые количества водородных ионов, которые в свою очередь соединяются с ацетат-ионами в молекулы уксусной кислоты и т. д., в то же время увеличивается число гидроксильных ионов в растворе.

Однако реакция в этом направлении далеко не заходит. Так как ионное произведение воды $[H^{\cdot}] \cdot [OH']$ — величина постоянная, равная 10^{-14}, то по мере накопления гидроксильных ионов концентрация ионов водорода уменьшается и вскоре оказывается на-

столько малой, что дальнейшее их связывание становится уже невозможным. Тогда устанавливается новое равновесие как между молекулами воды и ее ионами, так и между молекулами уксусной кислоты и ионами $H^{\cdot}$ и CH_3COO', и на этом процесс накопления гидроксильных ионов останавливается.

Таким образом, при взаимодействии уксуснокислого натрия с водой происходит реакция:

$$CH_3COO' + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH'$$

или в молекулярной форме:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

Хотя равновесие этой реакции очень сильно сдвинуто влево, все же в результате ее, как показывает ионное уравнение, в растворе появляется некоторый избыток гидроксильных ионов и раствор уксуснокислого натрия дает щелочную реакцию.

В описанном случае гидролизу подвергалась соль слабой одноосновной кислоты. При гидролизе солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, обычно получаются не свободные кислоты, а кислые соли или, точнее, анионы кислых солей. Например, при растворении в воде соды Na_2CO_3 ионы CO_3'', как и ионы CH_3COO', связываются с водородными ионами воды; однако при этом образуются не молекулы слабой угольной кислоты H_2CO_3, а ионы HCO_3'. Преимущественное образование ионов HCO_3' объясняется тем, что они диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 (см. стр. 257).

Гидролиз протекает по уравнению

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'$$

или в молекулярной форме

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

В результате этой реакции, как и при гидролизе уксуснокислого натрия, в растворе появляется избыток гидроксильных ионов; поэтому раствор соды тоже имеет щелочную реакцию.

Второй случай. Соль сильной кислоты и слабого основания. Этот случай аналогичен предыдущему с той только разницей, что здесь катионы соли соединяются с гидроксильными ионами воды, а анионы остаются свободными. Продуктом гидролиза обычно является основная соль или катионы основной соли. Например, при растворении в воде хлорной меди $CuCl_2$ — соли, образованной слабым основанием — гидроокисью меди $Cu(OH)_2$ и сильной соляной кислотой, ионы меди, соединяясь с гидроксильными ионами, могут образовать или молекулы гидроокиси меди, или ионы $CuOH^{\cdot}$. Поскольку последние диссоциируют

труднее молекул $Cu(OH)_2$, то именно они при гидролизе хлорной меди и образуются в первую очередь.

Реакция выражается уравнением

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{основная соль}}{CuOHCl} + HCl$$

или в ионной форме:

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows CuOH^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Так как в результате этой реакции в растворе появляется избыток водородных ионов, то растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, имеют кислую реакцию.

Третий случай. Соль слабой кислоты и слабого основания. В этом случае с водой реагирует и анион и катион соли. Продуктами гидролиза являются слабая кислота и основная соль или катионы основной соли. Например, при растворении в воде уксуснокислого алюминия $(CH_3COO)_3Al$ происходят следующие реакции:

$$CH_3COO' + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH'$$
$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$
$$AlOH^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Таким образом, в результате гидролиза уксуснокислого алюминия образуются молекулы CH_3COOH, ионы $AlOH^{\cdot\cdot}$ и ионы $Al(OH)_2^{\cdot}$, иначе говоря, уксусная кислота и основные соли $AlOH(CH_3COO)_2$ и $Al(OH)_2CH_3COO$.

Что касается реакции растворов подобного рода солей, то она зависит от относительной силы соответствующих кислот и оснований и может быть нейтральной, слабокислой или слабоосновной.

Если получающиеся кислота и основание являются очень слабыми и к тому же летучими или малорастворимыми, то гидролиз может идти до конца, т. е. до полного разложения соли. Это происходит, например, при взаимодействии с водой сернистого алюминия Al_2S_3:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Посмотрим теперь, будет ли происходить гидролиз в том случае, когда соль образована сильной кислотой и сильным основанием. В качестве примера возьмем хлористый натрий как типичную соль такого рода. Растворяясь в воде, эта соль диссоциирует на ионы натрия и хлора. Ионы натрия, как уже указывалось выше, не будут соединяться с гидроксильными ионами воды. Точно так же ионы хлора не будут соединяться с водородными ионами, потому что HCl полностью ионизируется, концентрации ионов водорода и гидр-

оксила в растворе останутся такими же, как в чистой воде, и раствор будет нейтральным.

Таким образом, *соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, не подвергаются гидролизу.* Во всех остальных случаях гидролиз происходит.

Из приведенных выше уравнений видно, что гидролиз представляет собой реакцию, обратную реакции нейтрализации. Это значит, что при смешивании растворов, содержащих эквивалентные количества кислоты и щелочи, реакция доходит до конца только в том случае, если оба взаимодействующие вещества сильные электролиты. Если же кислота или основание слабые, то после смешивания в растворе всегда остается некоторое количество неионизированных молекул кислоты или основания и раствор не имеет нейтральной реакции.

Степень гидролиза, т. е. отношение количества гидролизованной соли к общему количеству растворенной соли, для разных солей различна и зависит от химической природы образующихся при гидролизе кислоты и основания: чем слабее кислота или основание, тем больше степень гидролиза.

Так, например, следующие соли гидролизованы в 0,1 н. растворах:

Уксуснокислый натрий CH_3COONa	на 0,08%
Натриевая соль тетраборной кислоты $Na_2B_4O_7$	на 0,5%
Цианистый калий KCN	на 1,2%
Углекислый натрий Na_2CO_3	на 2,9%

Степень гидролиза большинства солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, очень мала. Поэтому получающиеся при их гидролизе основные соли, практически нерастворимые в воде, все же обычно остаются в растворе ввиду их ничтожной концентрации.

Как и всякая обратимая реакция, гидролиз подчиняется закону действия масс. Поэтому прибавление воды к раствору соли или удаление из раствора одного из продуктов гидролиза вызывает смещение равновесия в сторону образования кислоты и основания. В том же направлении действует и нагревание, так как при нагревании степень диссоциации воды, т. е. концентрация водородных и гидроксильных ионов, сильно увеличивается. Наоборот, добавление к раствору кислоты или щелочи смещает равновесие в обратную сторону. Например, при обычной температуре гидролиз хлорного железа $FeCl_3$ протекает по уравнению

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

При нагревании раствора происходит усиление гидролиза, выражающееся в том, что большее количество ионов $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ вступает

в реакцию с водой, и в то же время наряду с ионами $FeOH^{\cdot\cdot}$ образуются ионы $Fe(OH)^{\cdot}_2$ или даже молекулы $Fe(OH)_3$ по уравнениям:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot}_2 + 2H^{\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O \rightleftarrows \downarrow Fe(OH)_3 + 3H^{\cdot}$$

Прибавление кислоты вызывает растворение осадка или уменьшение содержания ионов $Fe(OH)^{\cdot}_2$ в растворе.

ГЛАВА XIII

ВОЗДУХ. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

96. Состав атмосферы. Атмосферный воздух представляет собой смесь многих газообразных веществ. Кроме кислорода и азота, образующих основную массу воздуха, в состав его входят в небольшом количестве так называемые инертные газы, открытые в конце девятнадцатого века, затем двуокись углерода и водяные пары.

Помимо перечисленных газов, в воздухе содержится еще большее или меньшее количество пыли и некоторые случайные примеси. Кислород, азот и инертные газы считаются постоянными составными частями воздуха, так как их содержание в воздухе практически повсюду одинаково. Наоборот, содержание двуокиси углерода, водяных паров и пыли может изменяться в зависимости от различных условий.

Двуокись углерода образуется в природе при горении дерева и угля, дыхании животных, гниении и т. п. Особенно много этого газа поступает в атмосферу в больших промышленных центрах от фабрик и заводов, сжигающих огромные количества топлива. В некоторых местах земного шара двуокись углерода выделяется в воздух вследствие вулканической деятельности, а также из подземных источников. Несмотря на непрерывное поступление двуокиси углерода в атмосферу, содержание ее в воздухе довольно постоянно, составляя в среднем около 0,03 объемн. %. Это объясняется поглощением двуокиси углерода растениями, а также относительно большой ее растворимостью в воде.

Водяные пары могут находиться в воздухе в самых различных количествах. Содержание их колеблется в пределах от нескольких процентов до долей процента и находится в зависимости как от местных условий, так и от температуры. Чем выше температура, тем больше паров воды может содержать воздух, поэтому зимой содержание влаги в воздухе меньше, чем летом.

Пыль, находящаяся в воздухе, состоит главным образом из мельчайших частиц минеральных веществ, образующих земную кору, частичек угля, пыльцы растений, а также различных бактерий. Количество пыли в воздухе очень изменчиво: зимой ее меньше, летом больше. После дождя воздух становится чище, так как капли дождя увлекают с собой пыль и бактерии.

Наконец, к случайным примесям воздуха относятся такие вещества, как сероводород и аммиак, выделяющиеся при гниении

органических остатков; сернистый ангидрид, получающийся при обжигании сернистых руд или при горении угля, содержащего серу; окислы азота, образующиеся при электрических разрядах в атмосфере, и т. п. Эти примеси обыкновенно встречаются в ничтожных количествах и постоянно удаляются из воздуха, растворяясь в дождевой воде.

Если учитывать только постоянные составные части воздуха, то его состав выразится числами, приведенными в табл. 16.

Таблица 16

Состав воздуха

Составная часть воздуха	Содержание, %	
	по объему	по массе
Азот	78,16	75,5
Кислород	20,9	23,2
Инертные газы	0,94	1,3

97. Физические свойства воздуха. Чистый воздух, освобожденный от пыли, двуокиси углерода и водяных паров, совершенно бесцветен, прозрачен, не имеет ни вкуса, ни запаха. Масса одного литра чистого воздуха при 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.* составляет 1,293 *г*. При температуре минус 140 °С и давлении около 40 *атм* воздух сгущается в бесцветную прозрачную жидкость, закипающую около минус 190 °С.

Получение жидкого воздуха в настоящее время не представляет особых затруднений. Существует много различного типа машин, служащих для этой цели. Работа большинства из них основана на использовании значительного понижения температуры при расширении воздуха, находящегося под давлением (около 0,25 °С на каждую атмосферу потерянного давления). Так, например, если воздух, сжатый до 200 *атм*, быстро расширяется до давления в 1 *атм*, то температура его понижается на 50 °С. Понижение температуры используют для предварительного охлаждения новой порции сжатого воздуха. Охлажденный сжатый воздух, расширяясь, охлаждается еще сильнее. Повторяя операцию несколько раз, можно достигнуть температуры, при которой воздух начнет превращаться в жидкость.

Несмотря на очень низкую при обыкновенном давлении температуру кипения (около минус 190 °С), жидкий воздух можно довольно долго сохранять в стеклянных сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми воздух удален насосом (рис. 73).

В жидком воздухе легко превращаются в твердое состояние спирт, эфир и многие газы. Если, например, пропускать через

жидкий воздух двуокись углерода, то этот газ образует белые хлопья, напоминающие снег. Ртуть, погруженная в жидкий воздух, превращается в твердый ковкий металл.

Многие вещества, охлажденные жидким воздухом, совершенно изменяют свои свойства. Так, цинк и олово становятся настолько хрупкими, что легко превращаются в порошок, свинцовый колокольчик издает чистый, звенящий звук, а замороженный резиновый мячик разбивается вдребезги, если уронить его на пол.

Так как температура кипения кислорода (минус 183 °С) лежит выше, чем температура кипения азота (минус 195,8 °С), то кислород легче превращается в жидкость, чем азот. Поэтому жидкий воздух гораздо богаче кислородом, чем атмосферный *. При хранении жидкий воздух еще больше обогащается кислородом вследствие испарения азота.

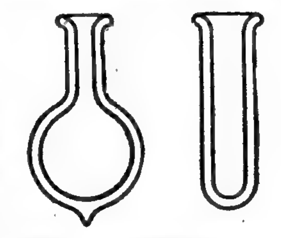


Рис. 73. Сосуды для хранения жидкого воздуха.

Тлеющая лучинка, погруженная в жидкий воздух, ярко вспыхивает, как в чистом кислороде; нагретое докрасна стальное перо сгорает в нем с ослепительным блеском.

Жидкий воздух производится в настоящее время в больших количествах, так как путем дробного испарения из него получают кислород и азот.

98. Инертные газы. До конца прошлого столетия полагали, что воздух состоит только из кислорода и азота. Но в 1894 г. английский физик Рэлей обратил внимание на то, что плотность азота, полученного из воздуха, всегда несколько больше, чем плотность чистого азота, полученного из его соединений. В то время как масса одного литра первого равна 1,2572 *г*, масса одного литра второго составляет 1,2505 *г*. Открытием Рэлея заинтересовался профессор химии Рамзай, высказавший предположение, что разница в плотности зависит от примеси к азоту какого-то более тяжелого газа. Оба ученых предприняли исследование атмосферного азота. Чтобы выделить из него предполагаемый газ, Рамзай воспользовался способностью азота соединяться при нагревании с магнием с образованием нитрида магния Mg_3N_2. Многократно пропуская атмосферный азот сквозь трубку с накаленным магнием, Рамзай получил в остатке некоторое количество тяжелого газа, не соединяющегося с указанным металлом. Рэлей пошел по другому пути: он подвергал смесь азота и кислорода действию электрических искр. При этих условиях азот соединялся с кислородом в окись азота NO, переходящую затем в двуокись азота NO_2; последняя поглощалась раствором щелочи. В результате Рэлей тоже выделил

* Состав жидкого воздуха выражается приблизительно следующими цифрами: 54% кислорода, 44% азота и 2% инертных газов.

из атмосферного азота небольшое количество газа, не соединяющегося с кислородом под действием электрических искр. Таким образом в воздухе был открыт новый, до того времени не известный газ, названный аргоном.

Аргон Ar представляет собой бесцветный газ, который почти в 1,5 раза тяжелее воздуха: масса одного литра аргона при нормальных условиях 1,7809 *г*. Аргон является химическим элементом, его атомный вес 39,948. В химическом отношении аргон характеризуется полной пассивностью, откуда и произошло его название (аргон по-гречески — недеятельный). Он не соединяется ни при каких условиях ни с одним из элементов.

Вслед за аргоном были открыты еще четыре газообразных элемента: **гелий** He, **неон** Ne, **криптон** Kr **и ксенон** Xe, содержащиеся в воздухе в ничтожных количествах. Вместе с аргоном они получили название и н е р т н ы х г а з о в, так как, подобно аргону, отличаются неспособностью вступать в реакции с другими элементами. В связи с этим находится и другая особенность инертных газов, заключающаяся в том, что м о л е к у л ы и х с о с т о я т т о л ь к о и з о д н о г о а т о м а, иначе говоря, атомы их не соединены в молекулы.

Кроме перечисленных выше элементов, к инертным газам относится открытый при изучении радиоактивных превращений элемент **радон** Rn, называвшийся также ранее э м а н а ц и е й или н и т о н о м. В атмосферном воздухе он содержится в ничтожном количестве.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Гелий	He	4,0026	2	2					
Неон	Ne	20,183	10	2	8				
Аргон	Ar	39,948	18	2	8	8			
Криптон	Kr	83,80	36	2	8	18	8		
Ксенон	Xe	131,30	54	2	8	18	18	8	
Радон	Rn	[222]	86	2	8	18	32	18	8

Инертные газы являются теми элементами, которые заканчивают собой каждый период в таблице Менделеева; все вместе они образуют так называемую н у л е в у ю г р у п п у периодической системы. Кроме гелия, все они имеют в наружном слое атома восемь электронов, образующих очень устойчивую систему. Так же устойчива и наружная оболочка гелия, состоящая из двух электронов. Поэтому атомы инертных газов не склонны ни отдавать, ни присоединять электроны.

Инертные газы не соединяются ни с какими элементами, поэтому их атомные веса не могли быть определены обычными методами, описанными в § 19. Для нахождения атомных весов инертных газов был применен чисто физический способ, основанный на определении отношения теплоемкости газа при постоянном давлении к его теплоемкости при постоянном объеме. По величине этого отношения можно судить о числе атомов в молекуле газа. Таким путем было установлено, что молекулы инертных газов состоят из одного атома и, следовательно, их молекулярные веса равны их атомным весам.

Физические свойства инертных газов и содержание этих газов в воздухе характеризуются данными, приведенными в табл. 17.

Таблица 17

Физические свойства инертных газов

Свойства	Гелий He	Неон Ne	Аргон Ar	Криптон Kr	Ксенон Xe	Радон Rn
Масса одного литра газа, *г*	0,18	0,90	1,78	3,74	5,89	9,73
Темп. плавления, °C	—272,2	—248,7	—189,4	—157,2	—111,8	—71
Темп. кипения, °C	—268,9	—246,1	—185,9	—153,4	—108,1	—61,9
Содержание в воздухе, объемный %	0,0005	0,0018	0,9325	$11 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Эти данные показывают, что температуры плавления и кипения инертных газов лежат тем ниже, чем меньше их атомные веса или порядковые номера: самую низкую точку кипения имеет гелий, самую высокую — радон.

На различии температур кипения основано отделение инертных газов друг от друга.

Хотя инертные газы не вступают в реакции с другими элементами, однако при низких температурах молекулы некоторых инертных газов могут связываться с молекулами воды, причем получаются нестойкие соединения типа гидратов, содержащие по шесть молекул воды. Образование этих гидратов объясняется тем, что в электрическом поле, создаваемом сильно полярными молекулами воды, неполярные молекулы инертных газов поляризуются, в них возникают индуцированные диполи, благодаря чему они и притягивают молекулы воды.

Получены также сравнительно стойкие молекулярные соединения тяжелых инертных газов с некоторыми органическими веществами: фенолом, толуолом и др.

Самым интересным из инертных газов является гелий. История его открытия может служить блестящим примером могущества науки. Впервые гелий был открыт в 1868 г. двумя астрономами — французом Жансеном и англичанином Локьером при изучении

спектров атмосферы и протуберанцев солнца. В этих спектрах обнаружилась ярко-желтая линия, которая не встречалась в спектрах элементов, известных в то время на земле. Присутствие этой линии было приписано существованию на солнце нового элемента, не известного на земле, который в честь солнца получил название гелий *. Спустя почти 30 лет после этого Рамзай при нагревании редкого минерала клевеита получил газ, который оказался тождественным с гелием, обнаруженным на солнце. Таким образом, гелий был открыт на солнце гораздо раньше, чем его нашли на земле.

После водорода гелий является самым легким из всех газов. Он более чем в 7 раз легче воздуха.

Долгое время гелий оставался единственным газом, который не поддавался сжижению. Наконец, в 1908 г. удалось превратить гелий в жидкость, кипящую при температуре минус 268,9 °C. При испарении жидкого гелия была получена температура, всего на несколько десятых градуса выше абсолютного нуля. В 1926 г. гелий впервые был обращен в твердое состояние. Твердый гелий — прозрачное вещество, плавящееся при минус 272,2 °C под давлением в 26 *атм*.

На земле гелий встречается не только в атмосфере. Значительные количества его выделяются в некоторых местах из недр земли вместе с так называемыми «природными газами» (смесь различных горючих газов). Во́ды многих минеральных источников тоже выделяют гелий.

Гелий применяют при подводных работах. Подача водолазам искусственного воздуха, в котором азот заменен гелием, позволяет значительно удлинить время их пребывания под водой и резко ослабляет болезненные явления, вызываемые изменением давления при подъеме на поверхность воды. Жидким гелием пользуются для получения очень низких температур.

Инертные газы нашли широкое применение в электротехнике. Аргон, ввиду его неактивности и ничтожной теплопроводности, используется в смеси с азотом для наполнения электрических ламп. Аргоном наполняют также трубки для световых реклам; эти трубки испускают голубой свет. Неон применяется для наполнения рекламных трубок, светящихся ярким оранжево-красным светом. Кроме того, неоновыми трубками пользуются в электротехнике в качестве выпрямителей и для других целей. Криптон и ксенон еще менее теплопроводны, чем аргон, поэтому наполненные ими электрические лампы более долговечны и экономичны, чем лампы, наполненные азотом или аргоном.

---

* От греческого «гелиос» (солнце).

ГЛАВА XIV

ГАЛОГЕНЫ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям				
Фтор	F	18,9984	9	2	7			
Хлор	Cl	35,453	17	2	8	7		
Бром	Br	79,909	35	2	8	18	7	
Иод	J	126,9044	53	2	8	18	18	7

99. Общая характеристика галогенов. Галогенами называются элементы фтор, хлор, бром и иод, находящиеся в седьмой группе периодической системы и образующие ее главную подгруппу *. Свое название, которое буквально означает «солерождающие», эти элементы получили вследствие способности непосредственно соединяться с металлами с образованием типичных солей, как, например, хлористого натрия NaCl.

Атомы всех галогенов имеют семь электронов в наружном слое. Поэтому они особенно легко присоединяют по одному электрону, превращаясь в отрицательные одновалентные ионы, что характеризует их как типичные металлоиды (см. § 49). Таким образом, отрицательная валентность галогенов равна единице. Галогены могут проявлять и положительную валентность, причем их максимальная положительная валентность, очевидно, должна равняться семи. Однако соединения, в которых галогены имеют такую валентность, в настоящее время известны только для хлора и иода. Для брома наивысшая валентность равна пяти, а фтор бывает только отрицательно одновалентен.

Соединения, в которых галогены проявляют положительную валентность (кислородные соединения галогенов), в общем менее устойчивы, чем соединения, в которых галогены отрицательно валентны, и почти не встречаются в природе.

Одинаковое строение наружного электронного слоя обусловливает большое сходство галогенов друг с другом, проявляющееся как в их химическом поведении, так и в типах и свойствах образуемых ими соединений. Но при всем этом сходстве между гало-

---

* К этой же подгруппе относится полученный искусственным путем элемент № 85 — астат.

генами имеются и качественные различия. Мы будем рассматривать галогены не каждый отдельно, а все вместе, что позволит легко обнаружить, чем они отличаются друг от друга.

100. Галогены в природе. Галогены вследствие их химической активности находятся в природе исключительно в виде соединений, главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

Фтор встречается в природе чаще всего в виде минерала плавикового шпата CaF_2, получившего это название потому, что его прибавляют иногда к железным рудам для образования легкоплавких шлаков при выплавке чугуна. Значительные количества фтора содержатся также в довольно распространенных фосфорных минералах: фосфорите и особенно апатите.

Важнейшим природным соединением хлора является поваренная соль, или хлористый натрий, которая служит основным сырьем для получения других соединений хлора. Главная масса соли находится в воде морей и океанов, где содержание ее колеблется около 3,5%. Воды многих озер и источников также содержат в растворе значительное количество поваренной соли. В некоторых непроточных озерах количество соли достигает предела насыщения (около 26%) и соль выделяется из воды этих озер, оседая на дно. Таковы, например, озера Эльтон и Баскунчак в Нижнем Поволжье. Оседающую на дно соляных озер и мелких морских заливов соль обычно называют «самосадочной».

Соль встречается также и в твердом виде, образуя местами в земной коре мощные пласты так называемой каменной соли. В СССР очень чистая каменная соль добывается в Донецком бассейне и на юге Урала близ Оренбурга, где пласты ее достигают толщины более 100 *м*. Залежи каменной соли имеются также в Закавказье, Казахстане, Сибири и в других местах.

Кроме хлористого натрия, в природе встречаются в больших количествах и другие соединения хлора, например хлористый калий в виде минералов сильвина KCl и карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, хлористый магний, содержащийся в морской воде и придающий ей горький вкус, и т. д.

Подобно хлору, бром находится в природе преимущественно в виде соединений с металлами калием, натрием и магнием. Соединения брома обычно встречаются вместе с соединениями хлора, но в значительно меньшем количестве. Бромистые металлы содержатся в морской воде и воде некоторых озер. В СССР особенно богаты бромом соляные озера Крыма и воды залива Каспийского моря — Кара-Богаз-Гол.

Соединения иода также имеются в морской воде, но в столь малых количествах, что непосредственно выделить их из воды невозможно. Однако существуют некоторые водоросли, обладающие способностью извлекать иод из морской воды и накапливать его в своих тканях. Особенно много таких водорослей у берегов

Нормандии, Бретани и Шотландии, растут они и у нас в Черном море и на Дальневосточном побережье. При сжигании этих водорослей остается зола, содержащая иод в виде солей иодисто-водородной кислоты HJ. Эта зола служит главным источником для добывания иода в Европе. Значительные количества иода содержатся в водах буровых скважин в нефтеносных районах (концентрация иода в этих водах колеблется от 10 до 100 *мг/л*).

Общее содержание галогенов в земной коре весьма невелико. Оно составляет для хлора 0,20, для фтора 0,08, для брома 0,001 и для иода 0,0001 вес. %.

101. Физические свойства галогенов. Фтор при обыкновенных условиях — газ, окрашенный в толстых слоях в слабый зеленовато-желтый цвет. При сильном охлаждении фтор превращается в жидкость, затвердевающую при минус 219,6 °С.

Хлор — газ желто-зеленого цвета, примерно в 2,5 раза более тяжелый, чем воздух: масса одного литра хлора при нормальных условиях равна 3,21 *г*. Под давлением около 6 *атм* хлор уже при обыкновенной температуре превращается в жидкость. Сжиженный хлор обычно хранят и транспортируют в стальных баллонах или в специальных цистернах.

Бром представляет собой тяжелую темно-бурую жидкость. Он очень легко испаряется, образуя красно-бурые пары. При соприкосновении с кожей человека бром причиняет тяжелые ожоги.

Иод — твердое вещество, образующее темно-серые кристаллы с слабым металлическим блеском. При медленном нагревании под обыкновенным давлением иод возгоняется, т. е., не плавясь, превращается в пары, которые имеют фиолетовую окраску; при охлаждении паров иод, минуя жидкую фазу, снова переходит в твердое состояние. Но если быстро нагревать иод, особенно при повышенном давлении, то он плавится при 113,7 °С.

Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание даже небольших количеств галогенов вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистой оболочки горла и носа. Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжелое отравление организма.

Важнейшие физические константы галогенов приведены в табл. 18. Данные, сопоставленные в этой таблице, показывают, что физические свойства галогенов изменяются в определенной последовательности при переходе от фтора к иоду: увеличивается плотность, повышаются температуры плавления и кипения, возрастают радиусы атомов.

Галогены сравнительно мало растворимы в воде. Один объем воды растворяет при обыкновенной температуре около $2^1/_2$ объема хлора. Раствор этот называется хлорной водой. При пропускании хлора в охлажденную до 0° С воду из раствора выде-

ляются зеленовато-желтые кристаллы — кристаллогидрат хлора $Cl_2 \cdot 8H_2O$.

Таблица 18

Важнейшие физические константы галогенов

Наименование константы	Фтор F	Хлор Cl	Бром Br	Иод J
Плотность, *г/см*³	1,11 (жидк.)	1,557 (жидк.)	3,12	4,93
Темп. плавления, °C	—219,6	—101,3	—7,3	113,7
Темп. кипения, °C	—188,1	—34,1	57,9	182,8
Радиус атома, Å	0,64	0,99	1,14	1,33

Растворимость брома при 20° С около 3,5 *г*, а растворимость иода всего 0,02 *г* на 100 *г* воды. Фтор не может быть растворен в воде, так как он энергично разлагает ее с выделением кислорода и образованием HF:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

(одновременно образуется некоторое количество озона).

Значительно лучше, чем в воде, галогены растворяются во многих органических растворителях: сероуглероде, спирте, эфире, хлороформе и др. Растворы брома во всех этих растворителях имеют желтовато-бурый цвет. Раствор иода в спирте и эфире имеет темно-бурый, а в сероуглероде и хлороформе — фиолетовый цвет; различие в окраске растворов вызывается образованием сольватов иода, т. е. соединений молекул иода J_2 с молекулами растворителей.

Хорошей растворимостью галогенов в органических растворителях можно воспользоваться для извлечения их из водных растворов. Если, например, взболтать водный раствор иода с небольшим количеством сероуглерода (не смешивающегося с водой), то почти весь иод переходит из воды в сероуглерод, окрашивая его в фиолетовый цвет.

102. Химические свойства галогенов. Галогены являются чрезвычайно активными элементами. Они вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Особенно быстро и с выделением большого количества тепла протекают реакции соединения галогенов с металлами. Так, например, расплавленный металлический натрий, будучи внесен в сосуд с хлором, сгорает с ослепительным блеском, а на стенках сосуда появляется белый налет хлористого натрия:

$$2\overset{\overbrace{\quad 2e^- \quad}}{Na + Cl_2} = 2Na^+Cl^-$$

Медь, железо, олово и многие другие металлы также сгорают в хлоре, образуя соответствующие соли. Подобным же образом взаимодействуют с металлами бром и иод. Во всех этих случаях металл отдает электроны, а галоген приобретает их.

В § 64 было указано, что вещества, присоединяющие в процессе реакции электроны, отнимаемые ими у других веществ, называются окислителями. Способность присоединять электроны, резко выраженная у атомов галогенов, является их самым характерным химическим свойством. *Галогены очень энергичные окислители.* Наиболее сильный окислитель — фтор, наименее сильный — иод. Окислительные свойства галогенов проявляются также при взаимодействии их с различными сложными веществами.

Приведем несколько примеров.

1. При пропускании хлора в бледно-зеленый раствор хлористого железа $FeCl_2$ жидкость окрашивается в желтый цвет вследствие окисления хлористого железа $FeCl_2$ в хлорное железо $FeCl_3$:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

или в ионной форме

$$\overset{2e^-}{\overbrace{2Fe^{\cdot\cdot} + Cl_2}} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cl'$$

2. Если к раствору брома прибавить сероводородной воды (раствора H_2S), то желтовато-бурая окраска брома исчезает и жидкость становится мутной от выделившейся серы:

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$

или

$$\overset{2e^-}{\overbrace{H_2S + Br_2}} = S + 2H^{\cdot} + 2Br'$$

3. При действии водного раствора иода на раствор сернистокислого натрия Na_2SO_3 происходит обесцвечивание раствора, так как иод окисляет сернистокислый натрий в сернокислый натрий, а сам восстанавливается, превращаясь в иодистый водород. Реакция протекает при участии воды и выражается уравнением

$$Na_2\overset{+IV}{S}O_3 + \overset{0}{J_2} + H_2O = Na_2\overset{+VI}{S}O_4 + 2H\overset{-I}{J}$$

или в ионной форме

$$SO_3'' + J_2 + H_2O = SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2J' \qquad (1)$$

В отличие от предыдущих реакций, где окислению подвергались атомы простых веществ или элементарные ионы, здесь окисляется сложный ион SO_3'' в ион SO_4''.

Чтобы лучше разобраться в этой реакции, рассмотрим отдельно процесс окисления и процесс восстановления.

Процесс окисления может быть выражен уравнением

$$SO_3'' + H_2O - 2e^- = SO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (2)$$

Окисление иона SO_3'' заключается в том, что от него уходят два электрона и одновременно присоединяется один ион кислорода, отщепляющийся от молекулы воды (при этом освобождаются два иона водорода). В результате получается ион SO_4'', имеющий такой же отрицательный заряд (—2), как и ион SO_3'', а валентность серы увеличивается с +4 до +6.

Процесс восстановления выражается уравнением

$$J_2 + 2e^- = 2J' \qquad (3)$$

Восстановление иода происходит вследствие присоединения к молекуле иода двух электронов и сопровождается понижением валентности иода от 0 до —1.

Сложив уравнения (2) и (3), получим уравнение (1).

Сравнение химических свойств галогенов показывает, что их активность постепенно уменьшается при переходе от фтора к иоду. С увеличением порядкового номера галогена растет общее число окружающих ядро электронов, увеличивается радиус атома, наружные электроны все дальше и дальше отодвигаются от ядра и притяжение к ядру становится слабее. Вместе с тем уменьшается и сродство атомов к электрону, а также прочность связи электрона с ядром в отрицательных ионах.

Сопоставление величин радиусов отрицательно заряженных ионов и сродства к электрону различных галогенов показывает, что сродство к электрону с увеличением радиуса иона постепенно убывает. Это находится в полном соответствии с падением активности галогенов от фтора к иоду:

	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Радиус отрицательного иона, Å . . .	1,33	1,81	1,96	2,20
Сродство к электрону, *ккал/г-атом* . .	98	88	83	76

Различным сродством к электрону хорошо объясняется вытеснение одних галогенов другими из их соединений. Так как сродство фтора к электрону наибольшее, то он может отнимать электроны от ионов любых галогенов; хлор отнимает электроны только от ионов брома и иода, а бром только от ионов иода. Происходящие при этом реакции являются типичными реакциями окисления — восстановления, при которых атом одного галогена окисляет ион другого галогена, сам переходя в состояние иона.

Например:

$$Cl_2 + 2KJ = J_2 + 2KCl$$

$$\overset{2e^-}{Cl_2 + 2J'} = J_2 + 2Cl'$$

В этой реакции ион иода выступает как восстановитель. Химическая активность отрицательных ионов галогенов как восстановителей изменяется в направлении, обратном изменению химической активности молекул или свободных атомов галогенов. Наиболее активным восстановителем является ион иода, а наименее активным — ион фтора. Это объясняется тем, что для отщепления электрона от иона иода требуется затратить значительно меньше энергии, чем для отщепления электрона от иона фтора.

Таким образом, химическая активность молекул галогенов как окислителей изменяется в следующем порядке:

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > J_2$$

Химическая же активность ионов галогенов как восстановителей изменяется в обратном порядке:

$$J' > Br' > Cl' > F'$$

Особенно резко проявляется различие в активности молекул галогенов при взаимодействии с водородом. Фтор соединяется с водородом со взрывом даже при очень низких температурах. Хлор при обыкновенной температуре лишь медленно соединяется с водородом, но при нагревании смеси хлора с водородом реакция протекает почти мгновенно, сопровождаясь взрывом. Соединение брома с водородом происходит с заметной скоростью лишь при повышенной температуре, а иод соединяется с водородом только при сильном нагревании, причем реакция ввиду ее обратимости не идет до конца.

Замечательно, что на реакцию соединения хлора с водородом огромное влияние оказывает свет. В темноте вообще не происходит заметного взаимодействия, на рассеянном свету реакция идет довольно медленно, а на ярком солнечном свету так же быстро, как и при нагревании, сопровождаясь взрывом.

Изучение этой реакции привело к заключению, что она состоит из множества отдельных стадий. Поглощая энергию солнечных лучей, отдельные молекулы хлора распадаются на атомы:

$$Cl_2 = 2Cl$$

Атомы хлора более активны, чем молекулы, и немедленно вступают во взаимодействие с молекулами водорода по уравнению

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

Образующиеся атомы водорода в свою очередь реагируют с молекулами хлора, вызывая образование новых атомов хлора:

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

Последние опять вступают в реакцию с молекулами водорода и т. д.

Подобного рода реакции, состоящие как бы из цепи последовательно протекающих процессов, получили название цепных реакций.

Цепные реакции играют большую роль во многих химических процессах, в частности в процессах горения. Обширные исследования в области цепных реакций принадлежат академику Семенову *.

Таким образом, как физические, так и химические свойства галогенов последовательно изменяются с увеличением зарядов атомных ядер и числа электронов в атоме. Металлоидные свойства, наиболее резко выраженные у фтора, постепенно ослабевают, а иод обнаруживает даже некоторые металлические свойства. Эта закономерность в изменении свойств является ярким выражением закона перехода количества в качество.

103. Получение и применение галогенов. В природных соединениях галогены содержатся (за редким исключением) в виде отрицательно заряженных ионов, поэтому почти все способы получения свободных галогенов сводятся к окислению их ионов. Это осуществляется или при помощи различных окислителей или путем воздействия электрического тока.

Как известно, процесс электролиза сопровождается переходом электронов с катода на положительно заряженные ионы и с отрицательно заряженных ионов на анод (см. § 82). Следовательно, у катода происходит процесс восстановления, у анода — процесс окисления. Таким образом, окисление или восстановление может быть осуществлено не только путем воздействия одного вещества на другое, но и при помощи электрического тока.

Электрический ток — наиболее мощное средство для окисления и восстановления.

Фтор вследствие огромного сродства к электрону может быть выделен из своих соединений исключительно электролитическим путем. Впервые он был получен в 1886 г. путем разложения электрическим током безводного жидкого фтористого водорода HF, к которому было прибавлено около 20% фтористого калия KF. Разложение производилось в приборе, выполненном из меди, на

---

* Семенов Николай Николаевич (род. 1896 г.), крупнейший русский ученый; лауреат Нобелевской премии. Семеновым разработана теория цепных реакций и доказана распространенность и принципиальная важность последних. На основе теории цепных реакций Семеновым создана теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.

которую фтор не действует (после того, как медь покроется слоем фтористой меди). Электроды были сделаны из платины.

Метод, использованный для выделения элементарного фтора, осуществляется в настоящее время и при промышленном получении этого вещества. Разложению электрическим током подвергают расплав состава $KF \cdot 2HF$ (темп. пл. 70 °C). Электролиз ведут в стальных ваннах, пользуясь угольными электродами.

Х л о р получают в настоящее время в больших количествах путем электролиза водных растворов или расплавов хлористых солей натрия или калия. Хлор выделяется у анода, а у катода образуется соответственно едкий натр или едкое кали. О получении хлора электролизом водного раствора хлористого натрия см. в § 200.

В лабораториях хлор получают действием различных окислителей на соляную кислоту. Напомним, например, известный из школьного курса лабораторный способ получения хлора действием двуокиси марганца на соляную кислоту:

$$\overset{+IV}{Mn}O_2 + 4H\overset{-I}{Cl} = \overset{+II}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

В ионной форме эта реакция выразится уравнением

$$MnO_2 + 2Cl' + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + Cl_2 + 2H_2O \quad (2e^- \text{ от } 2Cl' \text{ к } MnO_2)$$

из которого видно, что здесь происходит окисление ионов хлора в атомы хлора (образующие затем молекулы Cl_2) и восстановление четырехвалентного марганца, входящего в состав MnO_2, в двухвалентный (ионы $Mn^{\cdot\cdot}$). При помощи этой реакции хлор был впервые получен Шееле в 1774 г.

Аналогичным путем можно получить хлор из соляной кислоты, действуя на нее вместо двуокиси марганца другими окислителями (например, PbO_2, $KClO_3$, $KMnO_4$).

Кислород не взаимодействует при обычных условиях с хлористым водородом в сколько-нибудь заметной степени. Но если пропускать смесь хлористого водорода и кислорода через трубку, нагретую до 400 °C и содержащую кусочки пемзы, на которых распределена в качестве катализатора хлорная медь $CuCl_2$, то происходит окисление хлористого водорода (ионов Cl^-) кислородом

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

причем выход хлора достигает 80%. Этой реакцией раньше часто пользовались для получения хлора.

Б р о м и и о д могут быть получены аналогично хлору окислением бромистого водорода HBr и иодистого водорода HJ различными окислителями. В промышленном масштабе их обычно полу-

чают из бромистых или иодистых солей металлов, действуя на растворы последних хлором. Таким образом, получение брома и иода тоже основано на окислении их ионов, только в качестве окислителя применяется хлор. Например:

$$2Br' + Cl_2 = 2Cl' + Br_2 \qquad 2J' + Cl_2 = 2Cl' + J_2$$

В СССР бром добывают из воды Сакского озера (в Крыму), содержащей довольно большое количество бромистых солей, и из «рапы» (насыщенного раствора) залива Кара-Богаз-Гол. Освоено также получение брома из буровых вод.

Главным источником получения иода в СССР служат воды буровых скважин. Для извлечения из этих вод иода к концу первой пятилетки были выстроены два больших завода в Сураханах и в Нефте-Чале, производительность которых вполне обеспечивает потребность нашей страны в иоде.

Галогены, особенно хлор, широко применяются в химической промышленности.

Ф т о р используется для получения некоторых очень ценных фторпроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами, как, например, смазочные вещества, выдерживающие высокую температуру, пластическая масса, стойкая к химическим реагентам (тефлон), жидкости для холодильных машин (фреоны) и др.

Х л о р служит для приготовления многочисленных неорганических и органических соединений. Он применяется в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и хлоратов, хлористой серы и др. Большое количество хлора как в свободном состоянии, так и в виде белильных солей используется для отбелки тканей и целлюлозы, идущей на изготовление бумаги. Хлор применяется также для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод. В цветной металлургии его используют для получения некоторых металлов путем хлорирования их руд.

Особенно большое значение приобрели за последнее время различные хлорорганические продукты. Хлорсодержащие органические растворители — дихлорэтан, четыреххлористый углерод и др. — широко применяются для экстракции жиров и обезжиривания металлов. Хлорорганические препараты — ДДТ, гексахлоран и др. — служат эффективным средством борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. На основе хлорорганических продуктов изготовляются различные пластические массы, синтетические волокна, высококачественные каучуки, заменители кожи (павинол). С развитием техники область применения хлорорганических продуктов все время расширяется; это ведет к непрерывному увеличению производства хлора.

Широкое использование хлора в различных отраслях народного хозяйства, а также масштабы его производства и потребления

позволяют отнести хлор, наряду с серной кислотой, аммиаком и содой, к числу важнейших продуктов, выпускаемых химической промышленностью.

Бром необходим для выработки различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромистого серебра, потребляемого в больших количествах фотографической промышленностью.

Иод широко применяется в медицине в виде так называемой иодной тинктуры (10%-ный раствор иода в спирте), превосходного антисептического и кровеостанавливающего средства. Кроме того, иод входит в состав ряда фармацевтических препаратов.

104. Соединения галогенов с водородом. Из соединений галогенов наиболее важными в практическом отношении являются галогеноводороды и соли галогеноводородных кислот.

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом, довольно легко обращаемые в жидкость. Фтористый водород сжижается уже при 19,9 °С, остальные галогеноводороды — при более низких температурах.

Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. Так, например, 1 объем воды растворяет при 0 °С около 500 объемов хлористого водорода; приблизительно такова же растворимость бромистого и иодистого водорода. Фтористый водород неограниченно растворим в воде.

Водные растворы галогеноводородов представляют собой типичные кислоты, причем только фтористоводородная кислота диссоциирована сравнительно слабо, остальные же принадлежат к числу наиболее сильных кислот.

На воздухе все галогеноводородные кислоты дымят вследствие выделения галогеноводородов, образующих с водяными парами воздуха туман, состоящий из мелких капелек соответствующих кислот.

Устойчивость галогеноводородов по отношению к нагреванию сильно падает при переходе от фтористого водорода HF к иодистому водороду HJ вследствие уменьшения сродства атомов галогенов к электрону. В то время как фтористый водород даже при очень высоких температурах не диссоциирует сколько-нибудь заметно на атомы, иодистый водород уже при 300 °С в значительной степени распадается на иод и водород.

Важнейшие физические константы галогеноводородов приведены в табл. 19.

Общий способ получения галогеноводородов заключается в действии концентрированной серной кислоты на соли галогеноводородных кислот. Так, например, хлористый водород можно получить путем нагревания хлористого натрия с концентрированной серной кислотой:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Таблица 19

Важнейшие физические константы галогеноводородов

Наименование константы	Галогеноводород			
	HF	HCl	HBr	HJ
Плотность (жидк.), *г/см*³	0,987	1,19	2,16	2,80
Темп. плавления, °С	—83,1	—114,2	—87,0	—50,8
Темп. кипения, °С	19,9	—85,1	—66,8	—35,4
Теплота образования, *ккал/моль*	—64,2	—22,063	—8,66	6,20

В лаборатории процесс обычно ведут в стеклянной посуде, которую нельзя сильно нагревать. Поэтому в реакцию вступает только один атом водорода серной кислоты и получается кислая соль:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Даже если взять на каждую молекулу серной кислоты две молекулы хлористого натрия, процесс все-таки не идет дальше образования кислой соли. При получении хлористого водорода в промышленности, где для изготовления аппаратуры вместо стекла используют иные материалы, кислая соль при очень сильном нагревании взаимодействует со второй молекулой хлористого натрия с образованием нормальной соли:

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

Аналогично хлористому водороду получают фтористый водород; сырьем в этом случае служит природное соединение фтора — фтористый кальций:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Так как фтористый водород сильно разъедает стекло, то реакцию обычно ведут в свинцовых сосудах, на стенках которых образуется защитный слой фтористого свинца PbF_2, предохраняющий металл от дальнейшего разрушения.

Бромистый водород и иодистый водород также могут быть получены действием серной кислоты на бромистые и иодистые металлы, но при этом часть галогеноводородов окисляется серной кислотой с выделением свободных брома и иода. Например:

$$2H\overset{2e^-}{\overline{Br + H_2S}}O_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Поэтому указанные галогеноводороды обычно получают действием воды на соединения брома и иода с фосфором — PBr_3 и PCl_3. Последние подвергаются при этом полному гидролизу, образуя фосфористую кислоту и соответствующий галогеноводород:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

$$PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ$$

Получение галогеноводородов, в отличие от получения свободных галогенов, не связано с окислением — восстановлением. Как видно из приведенных примеров, никакого изменения валентности, характеризующего окислительно-восстановительные процессы, при этих реакциях не происходит.

На практике приходится иметь дело преимущественно с водными растворами галогеноводородов, представляющими собой кислоты. Самой важной из них является соляная кислота.

Соляная кислота получается растворением в воде хлористого водорода.

В настоящее время основным промышленным способом получения хлористого водорода является синтез его из водорода и хлора, протекающий по уравнению

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 43{,}8\ ккал$$

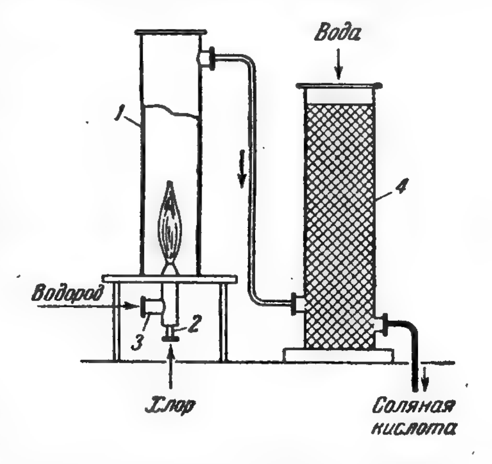


Рис. 74. Схема установки для получения синтетической соляной кислоты:

1 — печь для сжигания водорода; 2 — трубка для ввода в печь хлора; 3 — трубка для ввода в печь водорода; 4 — абсорбционная колонна.

Этот процесс осуществляется путем сжигания водорода в струе хлора. При поглощении образующегося хлористого водорода водой получается «синтетическая» соляная кислота.

Схема установки для получения синтетической соляной кислоты приведена на рис. 74. Печь 1 для сжигания водорода в хлоре представляет собой вертикальную стальную трубу, в нижнюю часть которой входит специальная горелка, состоящая из двух стальных концентрически расположенных труб. Сухой хлор поступает снизу во внутреннюю трубу 2, а через внешнюю трубу 3 вводится сухой водород. Подожженная вначале смесь продолжает затем спокойно гореть большим пламенем, образуя хлористый водород. Последний направляется в абсорбционные колонны 4 (на рисунке показана одна колонна), в которых поглощается стекающей сверху водой.

Применяя для синтеза чистый водород и чистый хлор, а для поглощения образовавшегося хлористого водорода дистиллирован-

ную воду, можно сразу получить химически чистую соляную кислоту.

Прежний «сульфатный» способ получения хлористого водорода, применяемый еще и в настоящее время, основан на взаимодействии концентрированной серной кислоты с поваренной солью. При высокой температуре эта реакция протекает по суммарному уравнению

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

В качестве побочного продукта получается сульфат натрия Na_2SO_4.

Из упомянутых двух методов более совершенным является синтетический метод. Он позволяет использовать водород, выделяющийся одновременно с хлором при электролитическом получении последнего, и дает возможность экономить значительные количества серной кислоты, необходимой для производства минеральных удобрений, красителей и др.

Для промышленного получения соляной кислоты используют также хлористый водород, образующийся в качестве побочного продукта при хлорировании органических соединений.

Чистая соляная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, свойственным хлористому водороду. Насыщенный при 18 °C раствор хлористого водорода содержит 42% HCl. Обычная концентрированная соляная кислота содержит около 37% HCl; плотность ее 1,19 *г/см³*. Кислота, служащая для технических целей, обычно окрашена примесями (главным образом $FeCl_3$) в желтый цвет и содержит около 27,5% HCl. Синтетическая соляная кислота содержит 31% HCl.

При нагревании концентрированной соляной кислоты вначале улетучивается хлористый водород с небольшим количеством воды. Это происходит до тех пор, пока в остатке не получится 20,2%-ный раствор; последний перегоняется уже без изменения состава при постоянной температуре (110 °C). Наоборот, если нагревать разбавленную соляную кислоту, то сначала отгоняется вода. Когда концентрация остатка достигает 20,2%, жидкость начинает перегоняться без изменения состава, как и в предыдущем случае. Таким образом, весь хлористый водород не может быть удален из воды кипячением.

Состав постоянно кипящего раствора изменяется в зависимости от давления, поэтому его нельзя рассматривать как определенное химическое соединение HCl с водой, хотя при низких температурах из соляной кислоты и могут быть выделены различные гидраты (например, $HCl \cdot H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$ и др.).

Соляная кислота — одна из важнейших кислот в химической практике. Достаточно указать, что ежегодно, только в капиталистических странах, ее изготовляют более одного миллиона тонн (в пересчете на 100%-ный продукт).

Соляная кислота легко вступает в реакцию со многими металлами, выделяя водород и образуя соли — хлористые металлы, или хлориды. Применяется соляная кислота для получения хлористых металлов, для приготовления хлористого аммония, дву-

окиси углерода, ряда органических препаратов, в кожевенной промышленности (для обработки кож перед хромовым дублением), в пищевой промышленности, в лудильном и паяльном деле и во многих других производствах. Небольшое количество соляной кислоты содержится в желудочном соке человека и животных и играет важную роль в процессе пищеварения.

Хлориды большинства металлов хорошо растворимы в воде и поэтому широко применяются в лабораторной практике, когда требуется ввести в реакцию тот или иной ион металла. Из хлоридов наиболее важных металлов нерастворимыми являются только хлориды серебра и одновалентных ртути и меди ($AgCl$, $CuCl$, Hg_2Cl_2). Очень мало растворим хлорид свинца $PbCl_2$.

Отметим важнейшие из хлоридов.

Хлористый натрий $NaCl$, или поваренная соль, имеет очень большое значение в нашей жизни. Прежде всего, соль является необходимой приправой к пище. Затем соль играет важную роль как средство, предохраняющее от порчи многие пищевые продукты. Хлористый натрий служит сырьем для производства хлора, соляной кислоты, едкого натра и соды, применяется в красильном деле, в мыловарении и во многих других производствах.

Хлористый калий KCl в огромных количествах потребляется сельским хозяйством в качестве удобрения.

Хлористый кальций $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ употребляется для приготовления охлаждающих смесей. Прокаленный хлористый кальций широко применяется в лабораторной практике для осушения газов, для обезвоживания эфира и многих других жидких органических веществ.

Хлорная ртуть $HgCl_2$, или сулема, очень сильный яд. Применяется для консервирования дерева и анатомических препаратов, а также для приготовления других соединений ртути. Очень разбавленные растворы сулемы (1 : 1 000) используются в медицине как прекрасное дезинфицирующее средство.

Хлористое серебро $AgCl$ является наименее растворимой солью соляной кислоты. Образование осадка хлористого серебра при взаимодействии ионов хлора с ионами серебра служит характерной реакцией на ионы хлора. Хлористое серебро применяется в фотографической промышленности при изготовлении некоторых сортов светочувствительных пластинок и бумаг.

Следует заметить, что в тех случаях, когда металл, обладающий переменной валентностью, образует с соляной или какой-либо другой галогеноводородной кислотой две различные соли, для названия соли с меньшей валентностью металла берется окончание *«истый»* или *«истая»*, а для названия соли с большей валентностью металла — окончание *«ный»* или *«ная»*. Например, $CoCl_2$ — хлористый кобальт и $CoCl_3$ — хлорный кобальт; Hg_2Cl_2 — хлористая ртуть и $HgCl_2$ — хлорная ртуть и т. д.

Бромистоводородная и иодистоводородная кислоты очень похожи по своим свойствам на соляную кислоту, но отличаются меньшей стойкостью. Так как сродство к электрону у атомов брома и иода меньше, чем у атомов хлора, то ионы брома Br′ и иода J′ легче окисляются, чем ионы хлора Cl′. Особенно легко отдает свой электрон ион иода, который окисляется уже кислородом воздуха. Поэтому раствор иодистого водорода на воздухе быстро буреет, выделяя свободный иод:

$$4HJ + O_2 = 2J_2 + 2H_2O \quad (4e^- \text{ от } HJ \text{ к } O_2)$$

Свет сильно ускоряет эту реакцию. Ввиду легкости, с которой ионы иода отдают свои электроны, *иодистый водород является энергичным восстановителем.*

Соли бромистоводородной и иодистоводородной кислот называются соответственно бромистыми и иодистыми солями или бромидами и иодидами. Большинство из них легко растворимо в воде. Нерастворимы соли тех металлов, которые образуют нерастворимые хлориды.

Растворы бромидов натрия и калия под химически неправильным названием «бром» применяются в медицине как успокаивающее средство при расстройствах нервной системы. Бромистое серебро в больших количествах идет на изготовление фотографических пластинок, пленок и бумаг. Иодистый калий применяется в медицине при лечении некоторых болезней.

Плавиковая кислота представляет собой раствор фтористого водорода в воде. Название «плавиковая кислота» происходит от плавикового шпата, из которого обычно получают фтористый водород.

По своим свойствам как фтористый водород, так и плавиковая кислота отличаются от остальных галогеноводородов и галогеноводородных кислот. Это различие, проявляющееся уже в физических свойствах фтористого водорода, температуры плавления и кипения которого не соответствуют его малому молекулярному весу, объясняется сильной ассоциацией молекул фтористого водорода, обусловленной возникновением между этими молекулами водородных связей (см. стр. 209):

$$\cdots H{-}F \cdots H{-}F \cdots H{-}F \cdots$$

Плотность пара фтористого водорода при 32 °C соответствует формуле $(HF)_2$, и только при 90 °C пары его состоят из простых молекул HF. Точно так же и в растворах молекулы HF сильно ассоциированы.

По сравнению с соляной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотами плавиковая кислота диссоциирует очень слабо

и наряду с ионами фтора F′ содержит большое количество ионов HF_2', образовавшихся путем соединения ионов F′ с молекулами HF. Поэтому плавиковая кислота образует ряд кислых солей, как, например, KHF_2.

Замечательным свойством плавиковой кислоты является ее способность взаимодействовать с двуокисью кремния или кремневым ангидридом SiO_2, входящим в состав стекла, с образованием газообразного фтористого кремния SiF_4 и воды:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

На этой реакции основано применение плавиковой кислоты для вытравливания на стекле рисунков, надписей, а также для придания матовой поверхности стеклянным предметам (например, электрическим лампочкам).

Для получения рисунка стекло покрывают слоем воска или парафина, на которые HF не действует, затем счищают воск в тех местах, где должен получиться рисунок и подвергают обнаженные места в течение некоторого времени действию плавиковой кислоты или паров фтористого водорода.

Большое количество фтористого водорода идет на производство искусственного криолита, применяемого при получении алюминия (§ 220). Фтористый водород используют для получения четырех-и шестифтористого урана, применяемого в атомной технике и как катализатор при некоторых химических процессах, например при производстве высококачественного моторного топлива.

Плавиковая кислота служит также для получения органических фторидов, применяется при синтезах некоторых видов красителей, смазочных масел и пластических масс. В аналитических лабораториях плавиковой кислотой пользуются для растворения различных силикатов (солей кремневой кислоты).

Пары плавиковой кислоты очень ядовиты. Попадая на кожу, концентрированная плавиковая кислота вызывает тяжелые ожоги, переходящие в трудно заживающие язвы. Поэтому в обращении с нею необходима большая осторожность. В лабораториях плавиковую кислоту хранят в сосудах из парафина, на который она не действует.

Соли плавиковой кислоты — фтористые металлы, или фториды, в большинстве своем нерастворимы в воде, что отличает их от солей других галогеноводородных кислот. Но фтористое серебро AgF легко растворимо, тогда как хлористое серебро AgCl, бромистое серебро AgBr и иодистое серебро AgJ практически нерастворимы.

Фтористый натрий NaF применяется в качестве консервирующего вещества для пропитки дерева.

105. Кислородные соединения галогенов. Галогены не соединяются непосредственно с кислородом, поэтому их кислородные соединения получают только косвенным путем. Они представляют собой вещества более или менее стойкие: наиболее стойки соли кислородных кислот, наименее стойки — окислы. Во всех кислородных соединениях галогены проявляют положительную валентность, достигающую семи у высших кислородных соединений хлора и иода.

Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородные соединения хлора, которые мы и рассмотрим несколько подробнее.

В табл. 20 для общей ориентировки приведены формулы окислов и кислот, образуемых хлором, а также названия кислот и соответствующих им солей. В скобки заключены предполагаемые, но не полученные пока соединения.

Таблица 20

Кислородные соединения хлора

Окислы	Кислоты		Название солей
	формула	название	
Cl_2O	$HClO$	Хлорноватистая	Гипохлориты
(Cl_2O_3)	$HClO_2$	Хлористая	Хлориты
ClO_2	—	—	—
(Cl_2O_5)	$HClO_3$	Хлорноватая	Хлораты
Cl_2O_7	$HClO_4$	Хлорная	Перхлораты

Все кислородные соединения хлора являются сильными окислителями. Производя окисление, положительно валентные атомы хлора обычно восстанавливаются или до нейтрального хлора или до отрицательно заряженных ионов Cl'. Важное практическое применение имеют соли хлорноватистой и хлорноватой кислот — гипохлориты и хлораты.

Гипохлориты. В основе их получения лежит реакция хлора с водой, приводящая к образованию хлорноватистой кислоты:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

Эта реакция представляет собой не что иное, как гидролиз хлора. Можно предполагать, что гидролизу предшествует поляризация ковалентной связи между атомами хлора в молекуле Cl_2, т. е. смещение общей пары электронов в сторону одного из атомов под влиянием полярных молекул воды. Затем положительно зарядившийся атом хлора соединяется с гидроксилом воды, вытесняя

протон, и одновременно другой атом хлора превращается в ион $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$, как это показано на следующей схеме:

$$\overset{-}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:}\ \Big|\ \overset{+}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:} + H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ \Big|\ H \rightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:Cl + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^- + H^+$$

Согласно схеме гидролиз хлора является окислительно-восстановительной реакцией, при которой один из атомов хлора, присоединяя к себе электрон от другого атома, восстанавливается, а другой атом хлора окисляется:

$$Cl - e^- = \overset{+1}{Cl}$$

$$Cl + e^- = \overset{-1}{Cl}$$

Такой процесс, когда одни атомы одного и того же элемента являются окислителями, а другие — восстановителями, называется самоокислением — самовосстановлением.

Получающиеся при гидролизе хлора HCl и HClO могут взаимодействовать друг с другом, снова образуя хлор и воду, поэтому реакция не идет до конца; равновесие устанавливается, когда прореагирует приблизительно $^1/_3$ растворенного хлора. Таким образом, хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами хлора значительное количество соляной и хлорноватистой кислот.

Расщепление ковалентной связи между атомами хлора при его гидролизе имеет иной характер, чем расщепление связи между ними же, происходящее при действии света на хлор и сопровождающееся образованием свободных атомов хлора:

$\overset{-}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}\ \Big|\ \overset{+}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}$ Расщепление связи при гидролизе.

$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot\ \Big|\ \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ Расщепление связи при действии света.

Первый вид расщепления ковалентной связи называется **неоднородным**, а второй — **однородным**.

Примерами однородного и неоднородного расщепления связи могут также служить термическая диссоциация иодистого водорода при нагревании

$$H\cdot\Big|\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{J}}: \rightleftarrows H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{J}}:$$

и электролитическая диссоциация иодистого водорода при растворении в воде:

$$H_2O + H\ \Big|\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{J}}: \rightleftarrows [H_2O]^+ + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{J}}:]^-$$

Хлорноватистая кислота HClO очень нестойка и в растворе постепенно распадается на хлористый водород и кислород:

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

По мере разложения хлорноватистой кислоты равновесие приведенной на стр. 312 реакции между хлором и водой смещается вправо и в конце концов весь хлор вступает во взаимодействие с водой, а в растворе остается только HCl. Свет очень ускоряет реакцию, поэтому хлорную воду следует всегда хранить в темноте.

Хлорноватистая кислота — очень сильный окислитель; ее образованием при взаимодействии хлора с водой объясняются белящие свойства хлора. Совершенно сухой хлор не белит, но в присутствии влаги происходит быстрое разрушение красящих веществ образующейся при гидролизе хлора хлорноватистой кислотой.

Если к хлорной воде прибавлять понемногу щелочь, то вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот равновесие реакции гидролиза хлора тоже сдвигается вправо; в результате получается раствор, содержащий соли хлорноватистой и соляной кислот:

$$HCl + HClO + 2KOH = KCl + KClO + 2H_2O$$

То же результат, очевидно, получится, если непосредственно пропускать хлор в холодный раствор щелочи:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

или в ионной форме:

$$2OH' + Cl_2 = Cl' + ClO' + H_2O$$

Полученная таким путем жидкость, содержащая в растворе смесь солей хлорноватистой и соляной кислот, называется жавелевой водой (Javelle — местечко около Парижа, где впервые стали изготовлять эту воду) и применяется для беления; ее белящие свойства обусловливаются тем, что гипохлорит калия легко разлагается уже под влиянием двуокиси углерода, находящейся в воздухе, причем выделяется хлорноватистая кислота:

$$KClO + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HClO$$

Последняя и действует обесцвечивающе на красящие вещества.

Аналогичный раствор, содержащий гипохлорит натрия, получается при пропускании хлора в раствор едкого натра. Оба раствора могут быть получены также путем электролиза хлористого калия или хлористого натрия, если дать возможность выделяющемуся хлору реагировать с образующимися при электролизе щелочами (см. стр. 547).

При действии хлора на сухую гашеную известь получается так называемая белильная, или хлорная, известь. Главной составной частью ее является гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$, образующийся по реакции

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Хлорная известь представляет собою белый порошок с резким запахом, обладающий сильными окислительными свойствами. Во влажном воздухе под действием двуокиси углерода она постепенно разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту, чем и обусловливается ее характерный запах:

$$Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2HClO$$

При действии на хлорную известь соляной кислоты выделяется хлор:

$$Ca(ClO)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$$

$$2\overset{+1}{Cl} + 2e^- = Cl_2$$

$$2\overset{-1}{Cl} - 2e^- = Cl_2$$

Хлорная известь широко применяется для отбелки растительного волокна (тканей, бумаги), для дезинфекции выгребных ям, отхожих мест, сточных канав и пр. В противохимической обороне хлорная известь играет важную роль как средство дегазации местности, зараженной отравляющими веществами.

Качество хлорной извести оценивается количеством содержащегося в ней «активного хлора», т. е. того хлора, который выделяется при действии соляной кислоты. Это количество хлора выражается в процентах, отнесенных к общей массе продукта. Стандартная хлорная известь содержит около 35% активного хлора.

Хлорную известь, состоящую из почти чистого гипохлорита кальция, получают, действуя хлором на известковое молоко — смесь гашеной извести с небольшим количеством воды. Образующийся гипохлорит кальция выделяется в виде мелких кристаллов состава $Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O$. По окончании реакции осадок отфильтровывают и высушивают. Полученный таким образом технический продукт содержит до 70% активного хлора.

Хлораты представляют собой соли довольно неустойчивой хлорноватой кислоты $HClO_3$. Общеизвестной и самой важной из этих солей является *хлорат калия* $KClO_3$, или бертолетова соль.

Если нагревать раствор гипохлорита калия, то он утрачивает свои белящие свойства. Это происходит вследствие разложения KClO с образованием бертолетовой соли по следующему уравнению:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

или в ионной форме:

$$3ClO' = ClO_3' + 2Cl'$$

При этой реакции $^2/_3$ атомов хлора, входящих в состав ионов ClO' и имеющих валентность, равную +1, превращается в ионы Cl', т. е. восстанавливается, в то время как $^1/_3$ тех же атомов из

валентного состояния +1 переходит в валентное состояние +5, т. е. окисляется.

Если пропускать хлор в горячий раствор едкого кали, то вместо KClO сразу получается $KClO_3$:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$
$$6OH' + 3Cl_2 = 5Cl' + ClO_3' + 3H_2O$$

При этом $^1/_6$ часть атомов хлора окисляется до ионов ClO_3', а $^5/_6$ восстанавливаются до ионов Cl'.

Так как бертолетова соль мало растворима в холодной воде, то при охлаждении раствора она выпадает в виде кристаллов и таким образом отделяется от остающегося в растворе хлористого калия.

При нагревании бертолетова соль легко разлагается с выделением кислорода:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) бертолетова соль образует смеси, сильно взрывающие при ударе. На этом основано ее применение в артиллерийском деле для устройства запалов. Бертолетова соль употребляется в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легко воспламеняющихся смесей. Главнейшим же потребителем бертолетовой соли является спичечная промышленность. В головке обычной спички содержится около 50% бертолетовой соли.

Некоторые хлораты (магния, кальция, натрия) являются дефолиантами — веществами, вызывающими опадание листьев растений, что способствует машинной уборке урожая, а в больших концентрациях — гербицидами — веществами, уничтожающими сорняки.

Соответствующая хлоратам *хлорноватая кислота* $HClO_3$ известна только в виде водного раствора, который может быть сгущен выпариванием до концентрации в 50%. Хлорноватая кислота действует как сильный окислитель.

Структурная формула хлорноватой кислоты:

$$H{-}O{-}Cl\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$$

Ангидрид хлорноватой кислоты неизвестен. Вместо него при разложении хлорноватой кислоты, например при действии концентрированной серной кислоты на бертолетову соль, выделяется желто-бурый газ с характерным запахом — *двуокись хлора* ClO_2. Двуокись хлора очень неустойчива и легко разлагается со взрывом на хлор и кислород при нагревании, соприкосновении с органическими веществами и т. п. Смесь бертолетовой соли с сахаром

воспламеняется при смачивании ее каплей серной кислоты, так как выделяющаяся двуокись хлора является сильным окислителем.

При осторожном нагревании в отсутствии катализатора бертолетова соль частично разлагается с выделением кислорода, частично же переходит в соль хлорной кислоты — *перхлорат калия* $KClO_4$:

$$4K\overset{+V}{Cl}O_3 = 3K\overset{+VII}{Cl}O_4 + K\overset{-I}{Cl}$$

Перхлораты — более прочные соединения, чем хлораты. Действуя на перхлорат калия серной кислотой, можно получить свободную хлорную кислоту $HClO_4$, которая в чистом виде представляет собой бесцветную жидкость, замерзающую при минус 112 °C.

Хлорная кислота $HClO_4$ наиболее стойкая из кислородных кислот хлора. В то же время она самая сильная из всех известных кислот: ее кажущаяся степень диссоциации в 0,5 н. растворе равна 88%, т. е. больше, чем кажущаяся степень диссоциации соляной кислоты при тех же условиях. Окислительные свойства у хлорной кислоты выражены слабее, чем у хлорноватой.

Строение хлорной кислоты выражается формулой

```
        O
        ‖
H—O—Cl=O
        ‖
        O
```

Если нагревать хлорную кислоту с фосфорным ангидридом, отнимающим от нее воду, то образуется *хлорный ангидрид*:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

Хлорный ангидрид — маслянистая жидкость, кипящая при 83 °C; сильно взрывает при ударе.

Сопоставление свойств важнейших кислородных соединений хлора позволяет сделать следующий общий вывод: *С увеличением валентности хлора стойкость его кислородных кислот растет, а их окислительная способность уменьшается. Наиболее сильный окислитель — хлорноватистая кислота, наименее сильный — хлорная кислота.* Наоборот, *сила кислородных кислот хлора увеличивается с увеличением валентности последнего.* Наиболее слабой является хлорноватистая кислота (константа ее диссоциации около 10^{-8}), наиболее сильной — хлорная кислота.

Кислородные соединения фтора. Наиболее изученным соединением фтора с кислородом является окись фтора, или *фтористый кислород* OF_2, впервые полученный в 1927 г. Это бесцветный газ, сгущающийся в жидкость при минус 145 °C, очень ядовитый, мало растворимый в воде.

Фтористый кислород получается при действии фтора на 2%-ный раствор щелочи:

$$2NaOH + 2F_2 = 2NaF + OF_2 + H_2O$$

По всем признакам (низкая температура кипения, плохая растворимость в воде) фтористый кислород представляет собой соединение, в котором связи фтора с кислородом ковалентны. Строение его может быть изображено так:

$$:\ddot{F}:\ddot{O}:\ddot{F}:$$

Так как металлоидные свойства выражены у фтора сильнее, чем у кислорода, то следует считать, что во фтористом кислороде фтор отрицательно одновалентен, а кислород положительно двухвалентен.

Кислородные соединения брома и иода. Из кислородных соединений брома известны *бромноватистая* $HBrO$ и *бромноватая* $HBrO_3$ *кислоты* и их соли, которые получаются аналогично соответствующим соединениям хлора, но отличаются меньшей стойкостью. Бромная кислота и ее соли неизвестны. Окислы брома очень нестойкие соединения, существующие только при низких температурах.

Иод образует высший окисел J_2O_5 — *иодноватый ангидрид*, которому соответствует *иодноватая кислота* HJO_3. Натриевая соль этой кислоты встречается как примесь к чилийской селитре. Калиевую соль можно получить тем же способом, что и бертолетову соль, действуя иодом на горячий раствор щелочи.

Свободная иодноватая кислота получается окислением иода в присутствии воды. Если в качестве окислителя взять хлор, то реакция идет по уравнению

$$\overset{10e^-}{\overline{J_2 + 5Cl_2}} + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl$$

Иодноватая кислота представляет собой кристаллическое вещество, вполне стойкое при обычной температуре. При нагревании до 200 °С иодноватая кислота переходит в твердый иодноватый ангидрид:

$$2HJO_3 = J_2O_5 + H_2O$$

Выше 300 °С иодноватый ангидрид в свою очередь распадается на иод и кислород.

Кроме иодноватой кислоты, известна еще *иодная кислота* HJO_4, которая может быть получена действием иода на $HClO_4$:

$$2HClO_4 + J_2 = 2HJO_4 + Cl_2$$

При выпаривании раствора иодной кислоты получаются бесцветные кристаллы, имеющие состав $HJO_4 \cdot 2H_2O$ и плавящиеся при 130 °С. Этот кристаллогидрат следует, однако, рассматривать как новую пятиосновную кислоту H_5JO_6 (ортоиодную), так как в нем все пять атомов водорода могут замещаться металлами с образованием солей (например, Ag_5JO_6).

Иодный ангидрид J_2O_7 не получен.

106. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Знакомясь со свойствами галогенов, мы уже много раз встречались с реакциями окисления — восстановления. Эти реакции нередко выражаются довольно сложными уравнениями с большими коэффициентами при формулах веществ, участвующих в реакции. При составлении таких уравнений главное затруднение представляет правильный подбор коэффициентов. Существует несколько приемов нахождения коэффициентов; наиболее простым из них является прием, основанный на подсчете электронов, приобретаемых и отдаваемых вступающими в реакцию веществами.

Так как при реакциях окисления — восстановления электроны не берутся откуда-то со стороны, а только переходят от одних атомов или ионов к другим, то очевидно, что число электронов, приобретаемых окислителем, должно равняться числу электронов, отдаваемых восстановителем. Поэтому, составляя уравнение реакции между окисляющим и восстанавливающим веществами, коэффициенты при формулах этих веществ подбирают так, чтобы произведение из числа реагирующих атомов или молекул окисляющего вещества на число приобретаемых им электронов равнялось аналогичному произведению для восстанавливающего вещества.

Подсчет числа электронов, отдаваемых восстановителем и приобретаемых окислителем, нетрудно произвести, зная, как изменяется в результате реакции валентность атомов или ионов окислителя и восстановителя.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо, конечно, знать, во что превращаются окисляющие и восстанавливающие вещества в результате реакции. Нередко это можно заранее предсказать на основании известных свойств реагирующих веществ. Нужно также учитывать, что если реакция протекает в водном растворе, то в ней может принимать участие вода; вопрос об участии воды выясняется при составлении уравнения реакции.

Попробуем составить несколько уравнений окислительно-восстановительных реакций, чтобы на конкретных примерах ознакомиться с приемом нахождения коэффициентов.

1. Окисление иодистого водорода концентрированной серной кислотой. При действии концентрированной серной кислоты на иодистый водород выделяется свободный иод, а серная кислота восстанавливается до сероводорода.

Схема реакции такова:

$$HJ + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + H_2S$$

Определяем валентность участвующих в окислении—восстановлении элементов до и после реакции и отмечаем ее римскими цифрами над символами элементов:

$$H\overset{-I}{J} + H_2\overset{+VI}{S}O_4 \rightarrow \overset{0}{J_2} + H_2\overset{-II}{S}$$

Из схемы видно, что валентность иода повысилась с —1 до 0; следовательно, иод окислился и каждый ион его потерял в процессе реакции один электрон. Валентность же серы понизилась с +6 до —2, т. е. сера восстановилась. Понижение валентности серы произошло вследствие перехода электронов от иода к серной кислоте. Можно принять, что при этом каждый атом серы, ковалентно связанный с атомами кислорода в серной кислоте, присоединил

восемь электронов и превратился в ион S^{--}. Обозначив этот атом через $\overset{+VI}{S}$, записываем происходящее при реакции перемещение электронов в виде следующих электронных уравнений *:

$$\begin{array}{r|l} 8 & J' - e^- = \overset{0}{J} \\ 1 & \overset{+VI}{S} + 8e^- = S^{--} \end{array}$$

Так как число электронов, отдаваемых ионами иода, должно равняться числу электронов, присоединяемых атомами серы $\overset{+VI}{S}$ в молекулах серной кислоты, то очевидно, что на каждый атом серы надо взять восемь ионов иода, т. е. на одну молекулу серной кислоты восемь молекул иодистого водорода. Это и отмечено цифрами, стоящими слева от написанных уравнений. Таким образом, мы находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а вместе с тем и коэффициенты для веществ, получающихся в результате окисления — восстановления, так как совершенно ясно, что из восьми молекул иодистого водорода должны образоваться четыре молекулы иода и из одной молекулы серной кислоты только одна молекула сероводорода. Подставляя найденные коэффициенты в схему реакции, получаем:

$$8HJ + H_2SO_4 \rightarrow 4J_2 + H_2S$$

Сравнивая теперь число атомов водорода в обеих частях схемы, находим, что в правой части недостает восьми атомов водорода. Очевидно, что, помимо указанных в схеме непосредственных продуктов окисления — восстановления, при реакции образуется еще вода. Число молекул воды устанавливаем, исходя из числа недостающих атомов водорода. Вводя в правую часть схемы четыре молекулы воды, получаем окончательное уравнение реакции:

$$8HJ + H_2SO_4 = 4J_2 + H_2S + 4H_2O$$

Наконец, проверяем число атомов кислорода в обеих частях уравнения и убеждаемся, что уравнение составлено правильно.

2. Окисление меди разбавленной азотной кислотой. При взаимодействии меди с разбавленной азотной кислотой продуктами окисления — восстановления являются азотнокислая медь $Cu(NO_3)_2$ и окись азота:

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+V}{N}O_3 \rightarrow \overset{+II}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+II}{N}O$$

* В дальнейшем атомы, связанные ковалентной связью, в молекулах сложных веществ или в сложных ионах мы будем обозначать символами соответствующих элементов, ставя над ними римскую цифру, указывающую валентность элемента (атома).

Из схемы видно, что в результате реакции атом меди окисляется, теряя два электрона, а пятивалентный атом азота восстанавливается, присоединяя три электрона:

$$\begin{array}{r|l} 3 & Cu - 2e^- = Cu^{\cdot\cdot} \\ 2 & \overset{+V}{N} + 3e^- = \overset{+II}{N} \end{array}$$

Следовательно, для окисления трех атомов меди требуются две молекулы азотной кислоты и в результате окисления — восстановления должны получиться три иона меди, входящие в состав $Cu(NO_3)_2$, и две молекулы окиси азота:

$$3Cu + 2HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

Однако, сравнивая число атомов меди и азота в обеих частях схемы, мы видим, что справа на шесть атомов азота больше, чем слева. Чтобы уравнять число атомов азота, нужно в левой части схемы увеличить коэффициент при формуле азотной кислоты до восьми. Таким образом, всего в реакции будут участвовать восемь молекул азотной кислоты; но из них только две расходуются на окисление меди, так как только два атома азота понижают свою валентность с +5 до +2:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

Проверяем теперь число атомов водорода. В левой части схемы восемь атомов водорода, тогда как в правой водород совсем отсутствует. Очевидно, при реакции образуются еще четыре молекулы воды. Указав их в правой части схемы, получаем окончательное уравнение реакции:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Реакции, при которых окислитель или восстановитель, кроме выполнения своей основной функции, расходуется еще на связывание образующихся при реакции ионов, встречаются довольно часто. Во всех таких случаях подбор коэффициентов производится, как указано выше.

В ионной форме рассматриваемая реакция выразится уравнением

$$3Cu + 8H^{\cdot} + 2NO_3' = 3Cu^{\cdot\cdot} + 2NO + 4H_2O$$

из которого особенно ясно видно, что на окисление трех атомов меди расходуются только два иона NO_3', т. е. две молекулы азотной кислоты, а не все восемь, указанные в молекулярном уравнении.

При проверке правильности составления ионных уравнений следует иметь в виду, что во всяком ионном уравнении не только общее число атомов каждого элемента в той и другой части урав-

нения должно быть одинаково, но и алгебраическая сумма всех зарядов в левой части уравнения должна равняться алгебраической сумме зарядов в правой части уравнения. Так, например, в данном случае в правой части уравнения шесть положительных зарядов ($+2\times3$), в левой — алгебраическая сумма зарядов тоже равна шести ($+8 - 2$).

На основании разбора приведенных примеров можно рекомендовать придерживаться следующего порядка составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

1. Составить схему реакции, указав в ней вступающие в реакцию вещества и продукты окисления—восстановления.

2. Определить валентность участвующих в реакции элементов до и после реакции и установить, какие атомы или ионы окисляются и какие восстанавливаются.

3. Составить электронные уравнения для процесса окисления и для процесса восстановления и найти наименьшие числа, на которые нужно умножить эти уравнения, чтобы число электронов в обоих уравнениях стало одинаковым.

Найденные числа являются коэффициентами при окислителе и восстановителе. Тем самым определяются коэффициенты для веществ, получающихся в результате окисления—восстановления. Коэффициенты для остальных веществ, если таковые участвуют в реакции, подбираются в последнюю очередь путем подсчета атомов (ионов) в обеих частях уравнения.

В заключение следует указать, что очень многие вещества проявляют окислительные или восстановительные свойства только в определенной среде — кислой или щелочной. Так, например, азотная кислота или, точнее, ион NO_3' является энергичным окислителем в кислой среде, но не проявляет окислительных свойств в нейтральной среде, когда мы берем этот ион в виде какой-нибудь соли азотной кислоты; галогены (хлор, бром) наиболее сильно проявляют окислительные свойства в щелочной среде и т. д.

На практике для создания в растворе кислой среды обычно пользуются серной кислотой, а для создания щелочной среды — едким натром или едким кали.

Главные окислители: перманганат калия и бихромат калия в сернокислом растворе, азотная кислота, галогены, бертолетова соль, гипохлорит натрия, перекись водорода.

Главные восстановители: неблагородные металлы и водород, уголь, кремний, окись углерода, соединения двухвалентного олова, сероводород, сернистая кислота, иодистый водород и др.

ГЛАВА XV

ГРУППА КИСЛОРОДА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Кислород . .	O	15,9994	8	2	6				
Сера	S	32,064	16	2	8	6			
Селен	Se	78,96	34	2	8	18	6		
Теллур . . .	Te	127,60	52	2	8	18	18	6	
Полоний . .	Po	[210]	84	2	8	18	32	18	6

107. Общая характеристика элементов группы кислорода. К группе кислорода принадлежат типические элементы шестой группы периодической системы — кислород и сера, и сходные с ними по строению атомов элементы нечетных рядов — селен, теллур и полоний. Последний является радиоактивным элементом; в химическом отношении он почти не изучен.

Наличие шести электронов в наружном слое атома характеризует рассматриваемые элементы как металлоиды, хотя и менее активные, чем галогены. Присоединяя два электрона, атомы элементов этой группы превращаются в отрицательные двухзарядные ионы, в виде которых эти элементы входят в состав соединений с металлами. Отрицательно двухвалентными они являются также в соединениях с водородом. Но они могут проявлять и положительную валентность, например в соединениях с кислородом, где их валентность равна +4 или +6. Исключение составляет только сам кислород; шесть наружных электронов последнего так прочно связаны с ядром, что, по-видимому, нет ни одного элемента, кроме фтора, атомы которого могли бы оттянуть их от атома кислорода. Поэтому кислород во всех соединениях (кроме OF_2) только отрицательно двухвалентен.

Как и в группе галогенов, физические и химические свойства элементов группы кислорода закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных слоев влечет за собой увеличение радиусов атомов, вследствие чего уменьшается сродство к электрону, понижается окислительная активность нейтральных атомов и усиливаются восстановительные свойства отрицательно заряженных ионов. В общем металлоидные

свойства, ярко выраженные у кислорода, оказываются очень ослабленными у теллура.

Важнейшие физические константы элементов группы кислорода приведены в табл. 21.

Таблица 21

Важнейшие физические константы элементов группы кислорода

Наименование константы	Кислород O	Сера S	Селен Se	Теллур Te
Плотность, *г/см*^{3}	1,429 (жидк.)	2,07 (ромб.)	4,82	6,24
Темп. плавления, °C	—218,8	112,8	220,5	452,5
Темп. кипения, °C	—183,0	444,6	657	1012
Радиус атома, Å	0,66	1,04	1,6	1,7
Радиус R″-иона, Å	1,36	1,82	1,93	2,11

КИСЛОРОД (Oxygenium); ат. вес 15,9994

108. Кислород в природе. Получение и свойства кислорода. Из всех элементов, встречающихся на земле, кислород является наиболее распространенным. В свободном состоянии он находится в атмосферном воздухе, который содержит 23,2 вес. %, или 20,9 объемн. % кислорода. В связанном виде кислород входит в состав воды (88,9%), различных минералов и горных пород, а также в состав всех растений и животных. Общее количество кислорода в наружной оболочке земного шара (воздухе, воде и земной коре) равно приблизительно половине ее массы (49,13 вес. %).

Кислород был впервые получен в чистом виде Шееле в 1772 г., а затем в 1774 г. Пристли, который выделил его из окиси ртути. Однако Пристли не знал, что полученный им газ входит в состав воздуха. Только спустя несколько лет Лавуазье, подробно изучивший свойства этого газа, установил, что он является составной частью воздуха, и назвал его кислородом.

Кислород — бесцветный газ, не имеющий никакого запаха. Он немного тяжелее воздуха: масса одного литра кислорода при нормальных условиях равна 1,43 *г*, а одного литра воздуха — 1,29 *г*. При температуре минус 183 °C и обыкновенном давлении кислород превращается в легкоподвижную голубоватую жидкость, а при температуре минус 218,8 °C затвердевает в снегообразную массу. Кислород растворяется в воде, хотя и в небольшом количестве: 100 объемов воды при 0 °C растворяют 4,9, а при 20 °C — 3,1 объема кислорода.

В лабораториях кислород обычно получают из бертолетовой соли, которая в присутствии двуокиси марганца (катализатор) легко разлагается при нагревании на кислород и хлористый калий:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Для технических целей кислород получают из воздуха. Для этого воздух сжижают, получая смесь, содержащую 54% жидкого кислорода, 44% жидкого азота и 2% жидкого аргона. Затем, используя сравнительно небольшой интервал между температурами кипения жидкого кислорода (минус 183 °С) и жидкого азота (минус 195,8 °С), их разделяют. Применяемая в настоящее время аппаратура для разделения смеси позволяет получать кислород любой степени чистоты. Азот, получаемый при разделении жидкого воздуха, используется для технических целей (главным образом в производстве аммиака).

Очень чистый кислород может быть получен электролизом воды. Этот способ получил наибольшее распространение в странах с богатыми ресурсами дешевой электроэнергии.

Получаемый кислород используют там же, где его производят, или транспортируют к месту потребления в жидком виде в специальных транспортных танках и железнодорожных цистернах. Часто его переводят также в стальных баллонах, где кислород находится в сжатом состоянии под давлением около 150 *атм.*

Одним из наиболее характерных свойств кислорода является его способность соединяться со многими элементами с выделением тепла и света. Этот процесс, как известно, называется горением.

Горение в чистом кислороде происходит гораздо энергичнее, чем в воздухе. Хотя при этом выделяется такое же количество тепла, как и при горении в воздухе, но процесс протекает быстрее и выделяющееся тепло не тратится на нагревание азота воздуха, поэтому температура горения в кислороде значительно выше, чем в воздухе.

Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание. Не менее важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение умерших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном результате в двуокись углерода, воду и азот), а последние вновь вступают в общий круговорот веществ в природе.

Применение кислорода весьма многообразно. Кислород применяется для интенсификации химических процессов во многих производствах (например, в производстве серной и азотной кислот, в доменном процессе и т. п.). Кислородом пользуются для получения высоких температур, для чего различные горючие газы (водород, ацетилен, светильный газ) сжигают в специальных горелках (см., например, § 62). Кислород используют в медицине (для вдыхания при отравлениях окисью углерода, при затрудненном дыхании и др.).

Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой, маслом или другими горючими веществами получили на-

звание оксиликвитов. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются при подрывных работах.

109. Озон. При пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, знакомый каждому, кто имел дело с электростатической машиной или индукционной катушкой. Причиной этого запаха является образование нового газообразного вещества — о з о н а. Так как озон может быть получен из совершенно чистого сухого кислорода при действии электрических искр, то отсюда следует, что озон состоит только из кислорода и представляет собой особое видоизменение этого элемента.

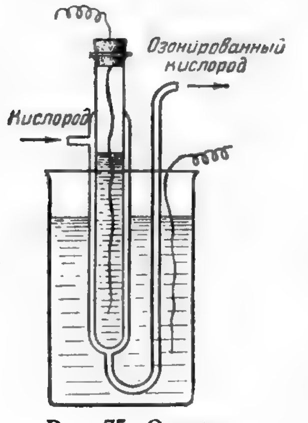


Рис. 75. Озонатор.

Молекулярный вес озона равен 48, в то время как молекулярный вес кислорода 32. Атомный вес кислорода равен 16 *; следовательно, молекула озона состоит из трех атомов кислорода, а молекула кислорода только из двух таких же атомов. Таким образом, кислород в свободном состоянии может существовать в виде двух аллотропических видоизменений: обыкновенного кислорода O_2 и озона O_3.

Для получения озона пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород. Приборы, служащие для этой цели, носят название о з о н а т о р о в. На рис. 75 изображен озонатор, состоящий в основном из двух стеклянных трубок, вставленных одна в другую. Кислород медленно просасывается между трубками. Во внутреннюю трубку наливают разбавленный раствор серной кислоты и весь прибор помещают в стакан с тем же раствором. В растворы погружают провода от индукционной катушки. Таким образом, растворы являются электродами и в то же время служат для охлаждения газа. При работе катушки в пространстве между стенками трубок происходит тихий электрический разряд. Выходящий из прибора кислород содержит несколько процентов озона. Чем ниже температура, тем больше получается озона.

Озон можно отделить от кислорода сильным охлаждением, причем озон сгущается в синюю жидкость, кипящую при минус 112° С. Жидкий озон легко взрывается.

Растворимость озона в воде значительно больше, чем растворимость кислорода: 100 объемов воды при 0° С растворяют 49 объемов озона.

При обыкновенной температуре озон довольно стоек, но при нагревании легко разлагается, снова превращаясь в кислород.

---

* Точнее, соответственно, 47,9982; 31,9988 и 15,9994.

Распад озона сопровождается выделением тепла и увеличением объема в 1,5 раза, так как из каждых двух молекул озона получаются три молекулы кислорода:

$$2O_3 = 3O_2 + 68 \textit{ ккал}$$

В химическом отношении озон отличается от кислорода более сильной окислительной способностью: при действии озона блестящая серебряная пластинка быстро чернеет, покрываясь слоем перекиси серебра Ag_2O_2; сернистые соединения металлов окисляются в соли серной кислоты; бумага, смоченная скипидаром, воспламеняется; многие красящие вещества обесцвечиваются. При этом молекула озона теряет один атом кислорода и озон переходит в обыкновенный кислород.

Из раствора иодистого калия озон выделяет иод:

$$2KJ + H_2O + O_3 = J_2 + 2KOH + O_2$$

Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную раствором иодистого калия и крахмальным клейстером, то она тотчас же синеет. Этой реакцией пользуются для открытия озона.

Как сильный окислитель, озон убивает бактерии и потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха.

Озон постоянно образуется в небольших количествах при электрических разрядах в атмосфере. Образование озона может происходить также при различных процессах окисления, например при окислении влажного фосфора, скипидара, смолистых веществ и т. п. Последним обстоятельством объясняется присутствие озона в воздухе хвойных лесов; этот воздух является особенно полезным для здоровья, так как не содержит бактерий.

110. Окислы и их гидраты. Продукты соединения кислорода с другими элементами называются о к и с л а м и.

Очень многие окислы (SO_2, P_2O_5, MgO и др.) получаются в результате непосредственного соединения элементов с кислородом.

При горении сложных веществ обычно тоже получаются окислы тех элементов, из которых состоит сложное вещество. Например, при горении метана CH_4 получаются окислы углерода и водорода:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Окислы могут образоваться и при других реакциях, в которых участвуют вещества, содержащие кислород. Так, при нагревании серной кислоты с углем получаются двуокись серы, двуокись углерода и вода:

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Почти все элементы тем или иным путем образуют окислы. Исключение составляют только содержащиеся в воздухе инерт-

ные газы, вообще не соединяющиеся ни с какими другими элементами.

По своим физическим свойствам окислы чрезвычайно различны. При обыкновенной температуре большинство из них — твердые вещества, сравнительно немногие — газообразны, некоторые окислы — жидкости. Плотности и температуры плавления и кипения окислов тоже изменяются в очень широких пределах.

Из химических свойств окислов прежде всего следует отметить их отношение к воде. Большинство окислов прямо или косвенным путем образует соединения с водой, которые носят общее название гидратов окислов или гидроокисей. При нагревании почти все гидроокиси разлагаются на окисел и воду. Гидроокиси относятся к различным классам неорганических соединений; одни гидроокиси имеют кислотный характер и принадлежат к классу кислот, другие являются основаниями, третьи — амфотерны.

На отношении окислов к воде и на различии в свойствах образуемых ими гидроокисей основана классификация окислов. Все они могут быть разбиты на следующие пять групп:

1. Кислотные окислы. Кислотными называются окислы, гидраты которых представляют собой кислоты. В состав этой группы входят как окислы металлоидов, так и некоторые высшие окислы металлов (например: CrO_3, Mn_2O_7 и др.). Многие из кислотных окислов непосредственно соединяются с водой, образуя кислоты. Так, например, при взаимодействии окисла шестивалентной серы с водой получается гидрат этого окисла — серная кислота; окисел азота N_2O_5 дает с водой гидрат — азотную кислоту HNO_3 и т. д. Гидраты тех кислотных окислов, которые не соединяются непосредственно с водой, получают косвенным путем.

Главным отличительным признаком кислотных окислов является их способность взаимодействовать со щелочами с образованием солей. Например:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Кислоты, как правило, не действуют на кислотные окислы. В тех же немногих случаях, когда взаимодействие происходит, оно не сопровождается образованием соли (ср. действие плавиковой кислоты на двуокись кремния, стр. 311).

2. Основные окислы. К этой группе относятся окислы, гидраты которых являются основаниями.

Только окислы наиболее активных металлов: калия, натрия, кальция и некоторых других — непосредственно соединяются с водой, образуя растворимые в воде основания — щелочи. Большинство же основных окислов не взаимодействует с водой. Отвечающие этим окислам гидраты (основания) нерастворимы в воде

и получаются действием щелочей на соли соответствующих металлов. Например:

$$CuSO_4 + 2NaOH = \downarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

или

$$Cu^{..} + 2OH' = \downarrow Cu(OH)_2$$

Основные окислы образуются металлами.

Все основные окислы взаимодействуют с кислотами с образованием солей. Например:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

или

$$MgO + 2H^{\cdot} = Mg^{..} + H_2O$$

Со щелочами основные окислы не взаимодействуют.

3. А м ф о т е р н ы е о к и с л ы. Амфотерными называются окислы, обладающие свойствами и кислотных и основных окислов. По отношению к кислотам они ведут себя как основные окислы, растворяясь в них с образованием солей; в то же время они растворяются и в щелочах, образуя соли. Примером амфотерного окисла может служить окись цинка. С кислотами она дает соли этих кислот:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

Реакцию окиси цинка со щелочами обычно изображают уравнением

$$ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Однако в действительности получающаяся при этой реакции соль, так называемый цинкат натрия, имеет несколько иное строение (см. § 215).

Двойственным характером обладают также и гидраты амфотерных окислов — амфотерные гидроокиси, проявляющие свойства и кислот и оснований (см. § 88).

Самым важным свойством рассмотренных нами трех групп окислов является их способность образовывать соли: кислотные окислы образуют соли при действии щелочей, основные — при действии кислот, амфотерные — при действии как тех, так и других. Поэтому все окислы, относящиеся к первым трем группам, объединяются общим названием с о л е о б р а з у ю щ и х о к и с л о в.

4. Б е з р а з л и ч н ы е о к и с л ы. Кроме солеобразующих окислов, имеется еще очень небольшое число окислов, которые ни прямым, ни косвенным путем не образуют гидратов и не взаимодействуют с кислотами и щелочами. Такие окислы называются безразличными. Примером их может служить окись азота NO.

5. Перекиси. Особую группу окислов образуют так называемые перекиси. В то время как в обычных окислах кислород химически связан непосредственно с другим элементом, в перекисях атомы кислорода связаны не только с атомами других элементов, но и между собой. Перекиси только формально могут быть отнесены к классу окислов, по существу же они являются солями очень слабой кислоты — перекиси водорода.

111. Перекись водорода H_2O_2. Чистая перекись водорода представляет собой почти бесцветную, сиропообразную жидкость плотностью 1,46 *г/см*³, затвердевающую при минус 0,46 °C с образованием игольчатых кристаллов. Это очень непрочное вещество, способное разлагаться со взрывом на воду и кислород, причем выделяется большое количество тепла:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 46 \text{ ккал}$$

Более устойчивыми являются водные растворы перекиси водорода, которые в прохладном месте могут сохраняться довольно долго. Нагревание и свет сильно ускоряют процесс разложения: из раствора начинают выделяться пузырьки кислорода и в конце концов остается вода.

Разложение перекиси водорода ускоряется также различными катализаторами. Если, например, в пробирку с раствором перекиси водорода бросить немного двуокиси марганца MnO_2, то происходит бурная реакция и из пробирки выделяется кислород. В то же время некоторые вещества замедляют разложение перекиси водорода. К числу их относятся, например, некоторые соли фосфорной кислоты.

Перекись водорода образуется в качестве промежуточного продукта при горении водорода, но ввиду высокой температуры водородного пламени тотчас же разлагается на воду и кислород. Однако если направить водородное пламя на кусок льда, то в образующейся воде можно обнаружить следы перекиси водорода.

Перекись водорода получается также при действии атомарного водорода на обыкновенный (молекулярный) кислород.

При образовании перекиси водорода из атомарного водорода и кислорода атомы водорода связываются ковалентно с атомами кислорода, входящими в состав его молекул, причем двойная связь между атомами кислорода переходит в простую, как видно из следующей схемы:

$$:\dot{\underset{\cdot}{O}}::\dot{\underset{\cdot}{O}}: + 2H^{\cdot} = H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$$

Поэтому обыкновенную структурную формулу перекиси водорода, в которой связи показаны черточками, изображают так:

$$H—O—O—H$$

Эта формула не дает, однако, представления о пространственной структуре молекул H_2O_2, в которых связи атомов водорода с атомами кислорода образуют со связью между атомами кислорода угол около 100°, вследствие чего молекулы перекиси водорода обладают значительной полярностью.

В молекуле перекиси водорода атомы кислорода связаны между собой неполярной ковалентной связью, тогда как связи между атомами водорода и кислорода (вследствие смещения общих электронов в сторону кислорода) полярны. Поэтому в водном растворе под влиянием полярных молекул воды перекись водорода может отщеплять ионы водорода.

Перекись водорода может быть получена рядом способов. Долгое время основным способом ее получения являлось действие разбавленной серной кислоты на перекись бария BaO_2 или натрия Na_2O_2:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

В настоящее время, в связи с разработкой методов электрохимического получения перекиси водорода, этот способ утратил свое значение.

Электрохимические методы получения перекиси водорода позволяют получать высококонцентрированные (85—90%-ные) растворы последней, отличающиеся большой стабильностью.

Перекись водорода обладает свойствами очень слабой двухосновной кислоты ($K = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$). В водном растворе она распадается, хотя и в незначительной степени, на ионы:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + HO_2'$$
$$HO_2' \rightleftarrows H^{\cdot} + O_2''$$

С некоторыми основаниями перекись водорода непосредственно вступает в реакцию обмена, образуя соли. Так, при действии перекиси водорода на водный раствор гидроокиси бария выпадает осадок бариевой соли перекиси водорода:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = \downarrow BaO_2 + 2H_2O$$

Соли перекиси водорода называются п е р е к и с я м и. Как и другие соли, они состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов, причем отрицательно заряженными ионами в данном случае являются ионы O_2^{--}, строение которых выражается формулой

$$[:\ddot{\underset{..}{O}}:\,:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{--}$$

При действии кислот на перекиси снова получается перекись водорода и соль соответствующей кислоты. Таким образом, приведенная выше реакция получения перекиси водорода из перекиси

бария представляет собой не что иное, как вытеснение слабой кислоты из ее соли сильной кислотой.

Наиболее характерным химическим свойством перекиси водорода является ее резко выраженная окислительная способность, благодаря которой перекись водорода может окислять очень многие вещества. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления иодистого калия, сопровождающуюся выделением иода:

$$2KJ + H_2O_2 = J_2 + 2KOH$$

или в ионной форме:

$$2J' + H_2O_2 = J_2 + 2OH'$$

Так как молекулы H_2O_2 могут отщеплять в водном растворе ионы O_2'', то происходящий процесс можно рассматривать, как окисление ионов иода J' ионами O_2'':

$$\left|\begin{array}{l} 2J' - 2e^- = J_2 \\ O_2'' + 2e^- = 2O^{--} \end{array}\right.$$

Отдавая два электрона ионам O_2'', ионы иода превращаются в нейтральные атомы иода, соединяющиеся затем в молекулу J_2, а ион O_2'', присоединяя два электрона, превращается в два иона O^{--}, образующие с ионами водорода два гидроксильных иона. Таким образом, ион O_2'' является окислителем, а ион J' — восстановителем. Гораздо реже, только при взаимодействии с очень сильными окислителями, перекись водорода может проявлять восстановительные свойства. Так, например, при взаимодействии перекиси водорода с хлором происходит реакция

$$\overset{\xleftarrow{2e^-}}{Cl_2 + H_2O_2} = 2HCl + O_2$$

В этом случае ион O_2'' является восстановителем. Отдавая два электрона атомам хлора, сам он превращается в электронейтральную молекулу кислорода.

На окислительных свойствах перекиси водорода основано ее довольно обширное практическое применение. Действуя окисляющим образом на различные красящие вещества, она является прекрасным средством для отбеливания тканей и других материалов; разрушая красящие вещества, перекись водорода почти не затрагивает отбеливаемый материал.

Перекись водорода применяется также для обновления старых картин, написанных масляными красками и потемневших от времени вследствие превращения свинцовых белил в черный сульфид свинца под действием содержащихся в воздухе следов сероводорода.

При промывании картин перекисью водорода черный сульфид свинца окисляется в белый сульфат свинца:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & \overset{-II}{S} - 8e^- = \overset{+VI}{S} \\ 4 & O_2^{=} + 2e^- = 2O^{--} \end{array}$$

Высококонцентрированная (85—90%-ная) перекись водорода в смеси с некоторыми горючими материалами используется для получения взрывчатых составов. Слабый (обычно 3%-ный) раствор перекиси водорода применяется в медицине как дезинфицирующее средство для промывания ран, для полоскания горла и т. п.

СЕРА (Sulfur); ат. вес 32,064

112. Сера в природе. Получение серы. Сера встречается в природе как в свободном состоянии, в виде так называемой «самородной» серы, так и в различных соединениях.

В Советском Союзе месторождения самородной серы находятся в Туркмении в пустыне Кара-Кум. Залежи серы имеются также в Узбекской ССР, по берегам Волги и в некоторых других местах. За рубежом наиболее крупные месторождения серы находятся в США, Италии и Японии.

Очень распространены соединения серы с различными металлами. Многие из них являются ценными рудами и служат источником получения цветных металлов (например: свинцовый блеск PbS, цинковая обманка ZnS, медный блеск Cu_2S и др.).

Большое распространение имеют также некоторые соли серной кислоты. Так, кальциевая соль $CaSO_4$ встречается в природе в виде минералов гипса и ангидрита, образующих местами целые горы. Магниевая соль $MgSO_4$ содержится вместе с хлористым магнием в морской воде и придает ей характерный горьковатый вкус. Наконец, сера входит в состав веществ, находящихся в растениях и животных.

Общее содержание серы в земной коре составляет 0,1%.

Самородная сера обычно содержит большее или меньшее количество посторонних веществ. Для отделения серы от примесей пользуются ее способностью легко плавиться. Выплавка серы производится различными способами. Выбор того или иного из них определяется в основном содержанием серы в руде, а также составом и свойствами пустой породы.

Полученная выплавкой из руды сера обычно содержит много примесей. Называется она к о м о в о й с е р о й. Дальнейшая ее очистка производится путем перегонки.

Для перегонки серы используют так называемые рафинировочные печи. В этих печах сера нагревается до кипения. Обра-

зующиеся при кипении пары поступают в огромную выложенную кирпичом камеру. Вначале, пока камера холодная, пары серы прямо переходят в твердое состояние и осаждаются на стенках камеры в виде светло-желтого порошка, известного под названием серного цвета. Когда камера нагреется выше 120 °С, сера начинает сгущаться в жидкость, которую выпускают из камеры в деревянные формы, где она и застывает в виде палочек. Полученная таким путем сера называется черенковой.

Весьма важным источником получения серы являются железный, или серный, колчедан FeS_2, называемый также пиритом, и полиметаллические сернистые руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка и других цветных металлов наряду с железным колчеданом и пустой породой.

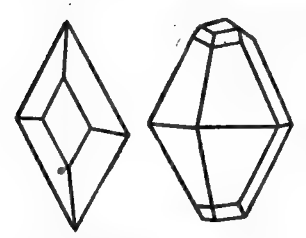


Рис. 76. Кристаллы ромбической серы.

Из пирита серу получают, нагревая руду в шахтной печи при температуре выше 600 °С.

Процесс выражается уравнением

$$FeS_2 = FeS + S$$

Из полиметаллических руд серу получают одновременно с металлом при восстановительной плавке руды.

Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

Мировая (без СССР) добыча серы составляет в настоящее время около 18 млн. *т*.

113. Свойства и применение серы. Сера принадлежит к числу элементов, которые в свободном состоянии образуют несколько аллотропических видоизменений.

Чистая природная сера — твердое, кристаллическое вещество желтого цвета, плавящееся при 112,8 °С; плотность ее 2,07 *г/см*³. Сера нерастворима в воде, но довольно хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле и некоторых других жидкостях. При испарении этих жидкостей сера выделяется из раствора в виде прозрачных желтых кристаллов ромбической системы, имеющих форму октаэдров, у которых обычно часть углов или ребер как бы срезана (рис. 76). Такая сера называется ромбической. Продажная черенковая сера состоит из таких же кристаллов, но только очень мелких и плохо образованных.

Совершенно иной формы кристаллы получаются, если медленно охлаждать расплавленную серу в каком-нибудь сосуде и, когда она частично затвердеет, слить еще не успевшую застыть часть серы. При этих условиях стенки сосуда оказываются покрытыми изнутри множеством длинных темно-желтых игольчатых кристаллов моноклинической системы (рис. 77). Моноклиническая

сера имеет плотность, равную 1,96 *г/см³*, и плавится при 119 °С. Однако она может оставаться без изменения только при температуре выше 96 °С. При обыкновенной температуре кристаллы моноклинической серы скоро светлеют и приобретают все свойства ромбической серы. Хотя внешне эти кристаллы сохраняют еще призматическую форму, но они уже состоят из мельчайших кристалликов—октаэдров, на которые и распадаются при сотрясении. Температура их плавления и плотность становятся такими же, как и у ромбической серы.



Рис. 77. Кристалл моноклинической серы.

Очень интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать ее до точки кипения. При 112,8 °С она плавится, превращаясь в желтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и при температуре около 250 °С становится настолько густой, что некоторое время не выливается из опрокинутого сосуда. Выше 300 °С жидкая сера снова становится подвижной, но цвет ее остается таким же темным. Наконец, при 444,6 °С сера закипает, образуя оранжево-желтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке.

Если расплавленную серу, нагретую до кипения, вылить тонкой струей в холодную воду, то она превращается в мягкую резиноподобную коричневую массу, растягивающуюся в нити (рис. 78). Эта модификация серы называется пластической серой. Пластическая сера уже через несколько часов становится хрупкой, приобретает желтый цвет и постепенно превращается в ромбическую серу.



Рис. 78. Получение пластической серы.

Кроме трех рассмотренных видоизменений серы, известны также и другие, на которых мы не будем останавливаться. Все они при обычных условиях нестойки и довольно быстро превращаются в ромбическую серу. Поэтому в природе сера встречается только в ромбической форме.

Результаты определения молекулярного веса серы по понижению точки замерзания ее растворов в бензоле приводят к заключению, что молекулы серы при этих условиях состоят из восьми атомов (S_8). Из таких же молекул построены, по-видимому, и кристаллы серы. Таким образом, различие в свойствах кристаллических модификаций серы обусловливается не различным числом атомов в молекулах (как, например, в молекулах кислорода и озона), а неодинаковой структурой кристаллов (полиморфизм).

Пары серы при низких температурах состоят главным образом из молекул S_8, а выше 800 °С — из молекул S_2.

Сера является типичным металлоидом. Со многими металлами, например с медью, железом, цинком, сера соединяется непосредственно с выделением значительного количества тепла. Она соединяется также почти со всеми металлоидами, но далеко не так легко и энергично, как с металлами. С кислородом сера дает несколько окислов, из которых два самые важные — двуокись серы SO_2 и трехокись серы SO_3 — являются ангидридами кислот: сернистой H_2SO_3 и серной H_2SO_4. Соединение серы с водородом — газ сероводород H_2S — в водном растворе также обладает кислотными свойствами.

Сера широко используется в народном хозяйстве. В виде серного цвета она применяется в больших количествах для уничтожения некоторых вредителей садовых культур.

В резиновой промышленности сера применяется для превращения каучука в резину; свои ценные свойства — упругость, эластичность и др. — каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной температуры. Такой процесс называется в у л к а н и з а ц и е й.

Каучук с очень большим содержанием серы называют э б о н и т о м. Он представляет собой твердое вещество, являющееся очень хорошим электрическим изолятором. Затем сера применяется также для приготовления черного пороха, спичек, бенгальских огней, ультрамарина (синяя краска), сероуглерода и целого ряда других веществ. В странах, богатых серой, она является также исходным сырьем для получения серной кислоты. В медицине сера применяется для лечения некоторых кожных болезней.

114. Сероводород H_2S. При высокой температуре сера может непосредственно соединяться с водородом, образуя газ сероводород.

Практически сероводород обычно получают действием разбавленных кислот на сернистые металлы, например на сульфид железа:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Сероводород — бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц. Он немного тяжелее воздуха, сжижается при минус 60,8 °С и затвердевает при минус 85,7 °С. На воздухе сероводород горит голубоватым пламенем, образуя двуокись серы и воду, т. е. окислы тех элементов, которые входят в его состав:

$$2H_2\overset{-II}{S} + 3O_2 = 2H_2O + 2\overset{+IV}{S}O_2$$

$$\begin{array}{r|l} 2 & \overset{-II}{S} - 6e^- = \overset{+IV}{S} \\ 3 & O_2 + 4e^- = 2\overset{-II}{O} \end{array}$$

Если внести в пламя сероводорода какой-нибудь холодный предмет, например фарфоровую чашку, то температура пламени значительно понижается и сероводород окисляется только до свободной серы, оседающей на чашке в виде желтого налета:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

Сероводород легко воспламеняется; смесь его с воздухом взрывает. Сероводород очень ядовит. Длительное вдыхание воздуха, содержащего этот газ даже в небольших количествах, вызывает тяжелые отравления.

Сероводород растворим в воде. При 20 °C 1 объем воды растворяет 2,5 объема сероводорода. Раствор сероводорода в воде называется сероводородной водой. При стоянии на воздухе, особенно на свету, сероводородная вода скоро становится мутной от выделяющейся серы. Это происходит в результате окисления сероводорода кислородом воздуха (см. предыдущую реакцию). Раствор сероводорода в воде окрашивает синий лакмус в красный цвет и вообще обладает свойствами кислоты. Кислота эта двухосновная, так как оба атома водорода в молекуле H_2S могут замещаться атомами металлов, причем образуются соли сероводородной кислоты. Так, например, если пропускать сероводород в раствор едкого натра, то образуется растворимая в воде натриевая соль сероводородной кислоты — сульфид натрия, или сернистый натрий:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

При избытке сероводорода, например при пропускании его в раствор до насыщения, получается кислая соль — гидросульфид натрия:

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

Сероводородная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот. Степень диссоциации ее в 0,1 н. растворе составляет только 0,07%. Диссоциация протекает главным образом по уравнению

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$$

но наряду с этим, хотя и в очень небольшом количестве, образуются ионы S'':

$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S''$$

Сероводород характеризуется резко выраженной восстановительной способностью. Восстановительные свойства сероводорода обусловлены тем, что ионы S'' легко отдают свои электроны, превращаясь в нейтральные атомы серы. Сероводород, постоянно образующийся в природе при гниении органических веществ, не

накапливается в воздухе в сколько-нибудь значительном количестве, так как кислород воздуха быстро окисляет его в свободную серу.

Еще легче окисляется сероводород галогенами, восстанавливая их в галогеноводородные кислоты. Например:

$$H_2\overset{2e^-}{S + Br_2} = 2HBr + S$$

Вообще все окислители, даже сравнительно мало энергичные, быстро окисляют сероводород с выделением серы. Таким образом, *сероводород является одним из сильнейших восстановителей.*

Сероводород встречается в природе в вулканических газах и в водах минеральных источников, например: на Кавказе — в Пятигорске и Мацесте, в Старой Руссе и других местах. Кроме того, он постоянно образуется при разложении белковых веществ, находящихся в трупах животных и в погибших растениях, а также при гниении всевозможных отбросов; поэтому запах сероводорода часто распространяется от выгребных ям, сточных вод, свалок мусора и т. п. Особенно много сероводорода образуется при гниении яичного белка, чем и объясняется характерный запах тухлых яиц.

115. Сульфиды. Соли сероводородной кислоты называются сульфидами или сернистыми металлами. Они могут быть получены непосредственным соединением металлов с серой. Смешав, например, стальные опилки с порошкообразной серой и нагрев смесь в одном месте, можно легко вызвать реакцию соединения железа с серой, которая дальше идет сама собой, сопровождаясь выделением большого количества тепла и образованием сульфида железа:

$$Fe + S = FeS + 22{,}8\ \textit{ккал}$$

Многие сульфиды можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов. Так, например, если пропускать сероводород в раствор какой-нибудь медной соли, то сейчас же появляется черный осадок сульфида меди:

$$CuSO_4 + H_2S = \downarrow CuS + H_2SO_4$$

или в ионной форме:

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2S = \downarrow CuS + 2H^{\cdot}$$

Осадок нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах. Если бы осадок растворялся в разбавленных кислотах, то, как это видно из уравнения, он вообще не мог бы образоваться, так как при реакции получаются ионы водорода. Подобно медным солям, взаимодействуют с сероводородом соли серебра, свинца, ртути и некоторых других металлов.

Но если прилить сероводородной воды к раствору какой-нибудь железной соли, то никакого осадка не получается. Сульфид железа растворяется в разбавленных кислотах с выделением сероводорода, а так как при реакции одновременно с сульфидом железа образуются и ионы водорода, то последние, вступая во взаимодействие с сульфидом, снова дают сероводород и ионы железа. Таким образом, реакция между сероводородом и железными солями обратима и приводит к состоянию равновесия

$$Fe^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows FeS + 2H^{\cdot}$$

которое практически полностью сдвинуто в сторону образования сероводорода и ионов железа.

Чтобы заставить реакцию идти слева направо, нужно все время удалять образующиеся ионы водорода. Этого можно достигнуть, прибавив к раствору щелочи. Гидроксильные ионы будут связывать ионы водорода, и реакция пойдет до конца вправо.

Еще проще действовать на соль железа вместо сероводорода каким-нибудь растворимым в воде сернистым металлом, например сульфидом натрия Na_2S; тогда при реакции совсем не образуется ионов водорода и сульфид железа сейчас же выделяется в виде черного осадка:

$$FeSO_4 + Na_2S = \downarrow FeS + Na_2SO_4$$

или

$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = \downarrow FeS$$

Точно так же получаются сульфиды марганца и цинка, которые нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах.

Наконец, существуют растворимые в воде сульфиды, как, например, сульфиды натрия Na_2S и калия K_2S. Понятно, что они не могут быть получены из соответствующих солей ни действием сероводорода, ни действием других сульфидов.

Различием в растворимости сульфидов пользуются в аналитической химии для последовательного осаждения металлов из растворов их солей.

Сульфиды, как соли очень слабой кислоты, легко подвергаются гидролизу. Например, сульфид натрия при растворении в воде почти целиком гидролизуется с образованием кислой соли:

$$Na_2S - H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

$$S'' + H_2O \rightleftarrows HS' + OH'$$

Сероводород может и непосредственно вступать в реакцию с некоторыми металлами, образуя сульфиды.

Опустим, например, блестящую серебряную монету в сероводородную воду. Монета тотчас же чернеет вследствие образования

на ее поверхности сульфида серебра. Реакция эта идет при участии кислорода воздуха по уравнению

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

По этой причине серебряные и медные предметы довольно быстро покрываются темным налетом в воздухе, содержащем сероводород.

Сульфиды калия и натрия широко применяются в красильном деле, а также в кожевенном производстве, где смесью сернистого калия и сернистого натрия с известью пользуются для удаления шерсти со шкур.

При взбалтывании раствора какого-нибудь сульфида, например сульфида натрия, с серой последняя растворяется в нем, и после выпаривания получается остаток, содержащий, кроме сульфида натрия, также соединения переменного состава — от Na_2S_2 до Na_2S_5. Такие соединения называются *полисульфидами* или *многосернистыми металлами*.

Полисульфиды применяются при синтезе некоторых видов искусственного каучука.

116. Сернистый ангидрид SO_2 и сернистая кислота H_2SO_3. *Сернистый ангидрид*, называемый также *двуокисью серы* и сернистым газом, образуется непосредственно из серы и кислорода при сжигании серы в воздухе или кислороде. Он получается также при прокаливании на воздухе («обжигании») различных сернистых металлов, например серного колчедана:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

По этой реакции сернистый ангидрид получают обычно в промышленном масштабе.

Сернистый ангидрид представляет собой бесцветный газ с резким, всем знакомым запахом горящей серы. Он довольно легко сгущается в бесцветную жидкость, кипящую при минус 10,1 °С. При испарении жидкого сернистого ангидрида происходит сильное понижение температуры (до минус 50 °С).

Сернистый ангидрид хорошо растворяется в воде. При 20 °С 1 объем воды растворяет около 40 объемов сернистого ангидрида, который частично вступает в реакцию с водой, образуя сернистую кислоту:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$$

При нагревании вследствие уменьшения растворимости сернистого ангидрида равновесие этой реакции смещается влево, и постепенно весь растворенный сернистый ангидрид снова выделяется из раствора.

Сернистый ангидрид применяется для получения серной кислоты, а также (в значительно меньших количествах) для беления

соломы, шерсти, шелка и как дезинфицирующее средство, убивающее зародыши многих микроорганизмов; сернистым ангидридом окуривают для уничтожения плесневых грибков сырые подвалы и погреба, винные бочки, бродильные чаны и пр.

С е р н и с т а я к и с л о т а H_2SO_3 — очень непрочное соединение. Она известна только в водных растворах. При всех попытках выделить сернистую кислоту из воды или получить как-либо иначе в чистом виде она сейчас же распадается на сернистый ангидрид и воду. Так, например, при действии концентрированной серной кислоты на сернистокислый натрий вместо сернистой кислоты выделяется сернистый ангидрид:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

Раствор сернистой кислоты необходимо хорошо предохранять от доступа воздуха, иначе сернистая кислота, поглощая из воздуха кислород, довольно быстро окислится в серную кислоту:

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

Легко окисляясь, *сернистая кислота является хорошим восстановителем*. Так, например, свободные галогены восстанавливаются ею в галогеноводородные кислоты:

$$H_2\overset{+IV}{S}O_3 + \overset{0}{Cl}_2 + H_2O = H_2\overset{+VI}{S}O_4 + 2H\overset{-I}{Cl}$$

или в ионной форме:

$$SO_3'' + Cl_2 + H_2O = SO_4'' + 2Cl' + 2H^{\cdot}$$

Однако иногда сернистая кислота может играть и роль окислителя, например при взаимодействии с таким сильным восстановителем, как сероводород:

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O \quad (4e^-)$$

В этом случае положительные четырехвалентные атомы серы (в молекулах H_2SO_3) отнимают электроны от отрицательно заряженных ионов S^{--}, вследствие чего и те и другие превращаются в электронейтральные атомы серы.

Сернистая кислота двухосновна и образует два вида солей — средние и кислые соли. Если пропускать сернистый ангидрид в раствор какой-нибудь щелочи, например едкого натра, до насыщения, то получается кислая соль:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

При избытке щелочи образуется нормальная соль.

Нормальные соли сернистой кислоты называются с у л ь ф и т а м и, а кислые — г и д р о с у л ь ф и т а м и*.

* По старой терминологии — б и с у л ь ф и т а м и.

Как и свободная сернистая кислота, сульфиты легко окисляются кислородом воздуха, переходя в сульфаты — соли серной кислоты. При нагревании сульфиты разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов (реакция самоокисления—самовосстановления):

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$4\left\{\begin{array}{c|l} 3 & \overset{+IV}{S} - 2e^- = \overset{+VI}{S} \\ 1 & \overset{+IV}{S} + 6e^- = \overset{-II}{S} \end{array}\right.$$

Некоторые соли сернистой кислоты имеют важное техническое значение и приготовляются в больших количествах. Гидросульфит натрия $NaHSO_3$ применяется для уничтожения следов хлора в отбеленных тканях, так как он восстанавливает хлор в хлористый водород:

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HCl$$

Гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$ применяется для переработки древесины в так называемую сульфитную целлюлозу, из которой потом получается бумага.

117. Тиосерная (серноватистая) кислота $H_2S_2O_3$. Если прокипятить водный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 с серой и, отфильтровав излишек серы, оставить охлаждаться, то из раствора выделяются бесцветные прозрачные кристаллы нового вещества, состав которого выражается формулой $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Это вещество является натриевой солью тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$. *Тиосерная кислота* представляет собой серную кислоту, в молекуле которой вместо одного из атомов кислорода находится атом серы.

Вещества, которые можно рассматривать как получающиеся из кислородсодержащих кислот путем замещения в них всего или части кислорода серой, носят общее название т и о к и с л о т, а соответствующие им соли называются т и о с о л я м и. Поэтому и для $H_2S_2O_3$ было принято название «тиосерная кислота» вместо старого названия «серноватистая кислота».

В свободном состоянии тиосерная кислота не получена, но известны многие ее соли — тиосульфаты. Из них наиболее употребителен *тиосульфат натрия* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, более известный под неправильным названием «гипосульфит».

В технике тиосульфат натрия обычно получается путем окисления полисульфидов кислородом воздуха. Например:

$$2Na_2S_2 + 3O_2 = 2Na_2S_2O_3$$

Если к раствору тиосульфата натрия прибавить какой-нибудь кислоты, например соляной, то появляется запах сернистого ангидрида и через некоторое время жидкость становится мутной от выделившейся серы.

По-видимому, вначале образуется тиосерная кислота:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

которая, однако, очень скоро разлагается по уравнению

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

Изучение свойств тиосульфата натрия показывает, что атомы серы, входящие в его состав, имеют различную валентность: одному из них следует приписать валентность +6, другому валентность —2. Поэтому структурная формула тиосульфата натрия изображается так:

$$\begin{array}{l} Na{-}O \diagdown \quad \overset{+VI}{S} \diagup O \\ Na{-}\overset{-II}{S} \diagup \quad\quad \diagdown O \end{array}$$

Отсюда следует, что реакция образования тиосульфата натрия, происходящая при кипячении раствора Na_2SO_3 с серой:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

или

$$SO_3'' + S = S_2O_3''$$

является реакцией окисления — восстановления. Окислителем служит свободная сера, восстановителем — ионы SO_3''. Производя окисление, электронейтральные атомы серы восстанавливаются, понижая свою валентность от 0 до —2, а атомы серы $\overset{+IV}{S}$ в сульфит-ионе SO_3'' окисляются и их валентность повышается с +4 до +6:

$$\left| \begin{array}{l} \overset{0}{S} + 2e^- = \overset{-II}{S} \\ \overset{+IV}{S} - 2e^- = \overset{+VI}{S} \end{array} \right.$$

Вследствие присутствия двухвалентной серы $\overset{-II}{S}$ в молекуле тиосульфата натрия последний обладает восстановительными свойствами. Например, хлор восстанавливается тиосульфатом натрия в хлористый водород по уравнению

$$Cl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2HCl + S + Na_2SO_4$$

$$\left| \begin{array}{l} Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- \\ \overset{-II}{S} - 2e^- = \overset{0}{S} \end{array} \right.$$

При избытке хлора выделяющаяся вначале сера может быть окислена до серной кислоты:

$$S + 3Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HCl$$

На этой реакции было основано использование тиосульфата натрия в первых противогазах для поглощения хлора.

Тиосульфат натрия применяется в больших количествах в фотографии для фиксирования проявленных пластинок и бумаг, так как обладает свойством растворять хлористое и бромистое серебро.

118. Серный ангидрид SO_3. Сернистый ангидрид может присоединять к себе кислород, переходя при этом в серный ангидрид (трехокись серы). При обычных условиях непосредственное соединение сернистого ангидрида с кислородом происходит чрезвычайно медленно. Гораздо быстрее и легче протекает реакция

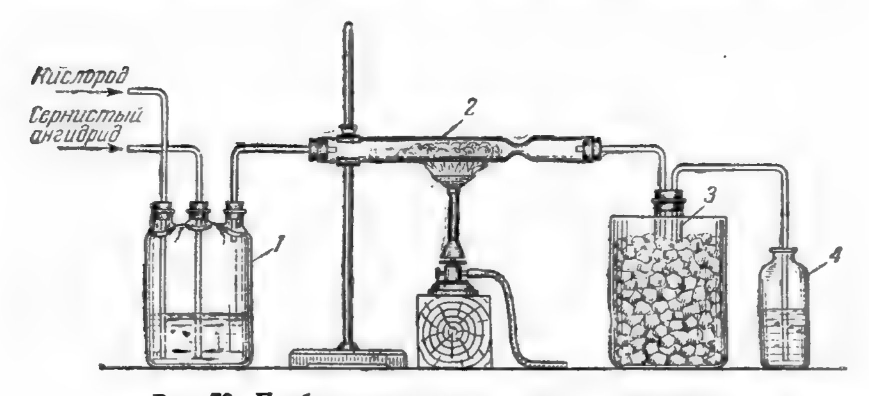


Рис. 79. Прибор для получения серного ангидрида:

1 — трехгорлая склянка; *2* — реакционная трубка; *3* — колба; *4* — поглотительная склянка.

при высокой температуре и в присутствии некоторых катализаторов, как-то: мелко раздробленной платины, окислов ванадия, железа, хрома и др.

Для получения небольшого количества серного ангидрида в лаборатории можно воспользоваться прибором, изображенным на рис. 79. Через трехгорлую склянку *1* с концентрированной серной кислотой пропускают для осушения кислород и сернистый ангидрид. Из склянки смесь обоих газов поступает в трубку *2*, содержащую платинированный асбест (асбест с нанесенной на него мелко раздробленной платиной); трубка нагревается горелкой. Здесь происходит соединение кислорода с сернистым ангидридом:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Пары образующегося серного ангидрида вместе с избытком газов переходят в охлаждаемую льдом колбу *3*. В колбе часть серного ангидрида сгущается, а не успевшие сгуститься пары попадают в склянку *4*, где, соединяясь с водой, дают серную кислоту.

Чистый серный ангидрид представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость плотностью 1,92 *г/см³*, кипящую при 44,9 °С и застывающую при 16,8 °С в кристаллическую прозрачную массу. При хранении, особенно в присутствии следов влаги, это вещество видоизменяется, превращаясь в длинные шелковистые кристаллы, которые при 50 °С, не плавясь, возгоняются. Вторая модификация серного ангидрида имеет молекулярный вес, соответствующий формуле $(SO_3)_x$.

Серный ангидрид жадно соединяется с водой, выделяя большое количество тепла и образуя серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 21\ ккал$$

119. Серная кислота H_2SO_4. Чистая серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, превращающуюся при 10,4 °С в твердую кристаллическую массу. При нагревании безводная серная кислота (так называемый «моногидрат») отщепляет SO_3. Отщепление идет до тех пор, пока не получится раствор, содержащий 98,3% H_2SO_4 и кипящий без изменения своего состава при 338 °С.

Продажная концентрированная кислота содержит обыкновенно 96,5% H_2SO_4; плотность ее равна 1,84 *г/см³*. Из-за маслянистого вида серную кислоту иногда называют купоросным маслом. Это название сохранилось еще с тех пор, когда серную кислоту получали, подвергая накаливанию железный купорос.

Серная кислота может растворять значительные количества серного ангидрида. Такие растворы носят название олеумов (см. стр. 349).

При растворении серной кислоты в воде выделяется большое количество тепла (19 *ккал* на один моль кислоты) вследствие образования гидратов. Последние при низких температурах могут быть выделены из раствора в твердом виде. Гидрат состава $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ плавится при минус 39,5 °С, гидрат состава $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ при минус 28,2 °С.

Серная кислота обладает способностью жадно поглощать пары воды и поэтому часто применяется для осушения газов. Способностью поглощать воду объясняется и обугливание многих органических веществ, особенно относящихся к классу углеводов (клетчатка, сахар и др.), при действии на них концентрированной серной кислоты. В состав углеводов водород и кислород входят в таком же отношении, в каком они находятся в воде. Серная кислота отнимает от углеводов элементы воды, а углерод выделяется в виде угля.

Вследствие малой летучести серной кислоты ею постоянно пользуются для вытеснения других, более летучих кислот из их солей.

Серная кислота является довольно энергичным окислителем; ее окислительные свойства проявляются при взаимодействии со многими веществами.

Строго говоря, всякая кислота может проявлять окислительные свойства, поскольку в состав ее обязательно входят ионы водорода, способные отнимать электроны от других веществ. Так, например, при действии соляной кислоты на цинк ионы водорода отнимают электроны от нейтральных атомов цинка, превращая их в положительно заряженные ионы, т. е. производя окисление:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

или в ионной форме:

$$\overset{2e^-}{\overline{Zn + 2H^{\cdot}}} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2$$

В этом случае соляная кислота играет роль окислителя.

Однако когда говорят об окислительных свойствах какой-либо кислоты, имеют в виду не ионы водорода, а атомы того из входящих в состав кислоты элементов, от которого кислота обычно получает свое название (например: атомы серы в серной кислоте, атомы азота в азотной кислоте и т. д.).

В серной кислоте сера находится в максимально окисленном состоянии, проявляя валентность +6. Но она может быть восстановлена до состояния $\overset{+IV}{S}$ (в H_2SO_3 или ионе SO_3''), или до $\overset{0}{S}$ (в свободной сере), или даже до $\overset{-II}{S}$ (в сероводороде).

Нужно заметить, что окислительные свойства шестивалентной серы проявляются только в том случае, когда взята концентрированная серная кислота. Например, при нагревании концентрированной серной кислоты с углем последний окисляется в двуокись углерода, а серная кислота восстанавливается до сернистого ангидрида:

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

С разбавленной кислотой эта реакция не идет.

Рассмотрим действие серной кислоты на металлы.

При действии на металлы разбавленной серной кислоты окислителем является ион водорода. Но этот ион может окислять только металлы, стоящие в вытеснительном ряду перед водородом, как, например, магний, цинк, железо и др. На металлы, стоящие после водорода, например на медь, серебро, ртуть, разбавленная серная кислота не действует. Концентрированная серная кислота окисляет при нагревании почти все металлы, но водород при этом не выделяется, так как окисление производится недиссоциированными молекулами серной кислоты.

В зависимости от активности металла молекулы серной кислоты могут восстанавливаться до сернистого ангидрида, свободной серы

или до сероводорода. Чаще всего серная кислота восстанавливается до сернистого ангидрида. Например:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

В последнем случае вследствие активности цинка одновременно протекают и следующие реакции:

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Серная кислота является одной из наиболее сильных кислот. В водных растворах она диссоциирует на ионы $H^{\cdot}$ и HSO_4'.

Как кислота двухосновная, серная кислота образует два ряда солей: нормальные и кислые соли. Нормальные соли серной кислоты называются сульфатами, а кислые — гидросульфатами.

Большинство солей серной кислоты довольно хорошо растворяется в воде. Из солей более известных металлов практически нерастворимыми являются сульфат бария $BaSO_4$ и сульфат свинца $PbSO_4$. Очень мало растворим сульфат кальция $CaSO_4$.

Сульфат бария нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах. А так как другие соли бария растворимы или в воде или в кислотах, то образование белого нерастворимого в кислотах осадка при действии на какой-нибудь раствор бариевой солью служит указанием на присутствие в растворе серной кислоты или ее солей, т. е. ионов SO_4'':

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \downarrow BaSO_4$$

Таким образом, растворимые соли бария являются реактивом на сульфат-ион.

Из солей серной кислоты большое практическое применение имеют:

1. *Сульфат натрия*, или *сернокислый натрий*, Na_2SO_4. Кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и в таком виде называется глауберовой солью по имени врача и химика Глаубера, который первый получил ее действием серной кислоты на хлористый натрий и стал использовать как лекарство. Безводная соль применяется при получении соды сульфатным способом и при изготовлении стекла.

2. *Сульфат магния* $MgSO_4$. Содержится в морской воде. Из растворов кристаллизуется в виде гидрата $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Под названием горькой соли применяется как слабительное.

3. *Сульфат кальция* $CaSO_4$. Встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании до 150—170 °C гипс теряет $^3/_4$ содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в так называемый жженый гипс, или алебастр ($2CaSO_4 \cdot H_2O$). Будучи замешан с водой в жидкое тесто, жженый гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков. В хирургии гипсом пользуются для накладывания гипсовых повязок при переломах костей.

4. *Купоросы.* Так называются сульфаты меди, железа, цинка и некоторых других металлов, содержащие кристаллизационную воду.

Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ образует синие кристаллы, содержащие пять молекул кристаллизационной воды. Применяется для покрытия металлов медью, для приготовления некоторых минеральных красок, а также в качестве исходного вещества при получении других соединений меди. В сельском хозяйстве разбавленным раствором медного купороса пользуются для опрыскивания растений и протравливания зерна перед посевом, чтобы уничтожить споры вредных грибков.

Железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ кристаллизуется в виде светло-зеленых кристаллов, содержащих семь молекул кристаллизационной воды. Имеет обширное техническое применение. Применяется для консервирования дерева, для приготовления чернил, берлинской лазури, для очистки светильного газа от сероводорода и циансодержащих соединений, в красильном деле, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений и в фотографии.

5. *Квасцы.* Если к раствору сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ прибавить раствор сульфата калия K_2SO_4 и оставить жидкость кристаллизоваться, то из нее выделяются красивые бесцветные кристаллы, состав которых может быть выражен формулой $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ или $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это и есть обыкновенные, или алюминиевые, квасцы, являющиеся двойной солью серной кислоты и металлов калия и алюминия.

Двойные соли могут существовать только в твердом виде. При растворении квасцов в воде получается раствор, содержащий ионы $K^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ и SO_4''.

Квасцы бывают различного состава. Вместо алюминия в их состав могут входить другие трехвалентные металлы — железо, хром, вместо калия — натрий или аммоний. Например, хромовые квасцы имеют состав $F_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Квасцы применяются при дублении кожи и в красильном деле.

120. Пиросерная кислота $H_2S_2O_7$. При растворении серного ангидрида в серной кислоте молекулы SO_3 соединяются с молекулами H_2SO_4, образуя новую кислоту — пиросерную:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

Из полученного раствора пиросерная кислота выделяется при охлаждении в виде бесцветных кристаллов, плавящихся при 35 °C.

Пиросерную кислоту можно рассматривать как неполный ангидрид серной кислоты, т. е. как продукт отщепления одной молекулы воды от двух молекул серной кислоты:

$$H{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}\boxed{OH + H}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}H \rightarrow \underbrace{H{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}H}_{\text{пиросерная кислота}} + H_2O$$

Действительно, при гидратации пиросерной кислоты получается серная кислота:

$$H_2S_2O_7 + H_2O = 2H_2SO_4$$

Пиросерная кислота является окислителем, действующим аналогично серной кислоте. Раствор пиросерной кислоты в серной кислоте (олеум) широко применяется в промышленности, например для очистки нефтепродуктов, для производства некоторых красителей, взрывчатых веществ и т. д.

Соли пиросерной кислоты — *пиросульфаты* получаются нагреванием гидросульфатов. Например:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

При нагревании выше температуры плавления пиросульфаты разлагаются с выделением серного ангидрида, переходя в сульфаты:

$$K_2S_2O_7 = SO_3 + K_2SO_4$$

121. Техническое получение серной кислоты. В промышленности серная кислота получается окислением сернистого ангидрида до серного, с последующим взаимодействием образовавшегося продукта с водой.

Необходимый для производства кислоты сернистый ангидрид получают в технике рядом способов. Наиболее распространенным из них является обжиг серного колчедана в особых печах при доступе воздуха (см. стр. 340).

В СССР вместо специально добываемой для этой цели руды — пирита обжигу подвергают преимущественно так называемый *флотационный колчедан* — продукт, получаемый при флотации (см. стр. 519) медных руд с низким содержанием меди, и *углистый колчедан*, получаемый при обогащении каменных углей с высоким содержанием серы.

Образующаяся при обжиге колчедана окись железа («колчеданный огарок») удаляется из печей и может быть использована для получения железа, а смесь сернистого ангидрида с кислородом и азотом воздуха пропускается через ряд аппаратов, в которых она освобождается от пыли и других примесей.

Для освобождения газов от пыли и взвешенных частиц пользуются электростатическим методом очистки. Подлежащие очистке газы пропускаются через электрофильтр (рис. 80), в простейшем случае состоящий из широкой стальной трубы, вдоль оси которой проходит тонкий стальной провод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока высокого напряжения. Труба и положительный провод заземлены. При огромной разности потенциалов, доходящей до 200 тыс. *в*, напряжение поля в непосредственной близости от провода достигает такой величины, что происходит ионизация воздуха. Образующиеся отрицательно заряженные ионы движутся к внутренней поверхности трубы, а положительно заряженные — к проводу. Встречаясь с пылинками, ионы заряжают их. Так как вне области ионизации, составляющей ничтожную часть всего пространства трубы, движутся только отрицательные ионы, то основная масса пыли, проходящей через электрофильтр, заряжается отрицательно и, притягиваясь к внутренней поверхности трубы, оседает на ней. Пылинки, заряжающиеся положительно, оседают на отрицательном проводе. Осаждение происходит практически полностью.

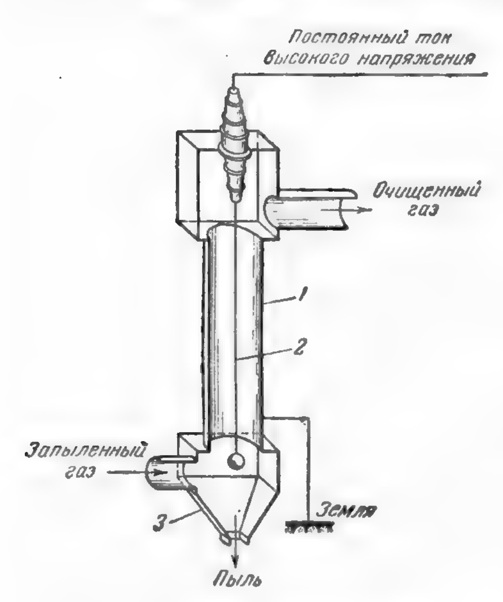


Рис. 80. Схема электрофильтра:
1 — труба; *2* — провод; *3* — бункер.

Сернистый ангидрид получают также сжиганием серы. В этом случае образуется газ, свободный от вредных примесей; поэтому отпадает необходимость в очистительной системе, что значительно упрощает производство серной кислоты.

Весьма важным источником получения сернистого ангидрида являются отходящие газы заводов цветной металлургии. Значение этого источника видно хотя бы из того, что при выплавке 1 *т* меди образуется 7,5 *т* сернистого ангидрида, из которого можно получить более 10 *т* серной кислоты.

Большое количество сернистого ангидрида содержится в топочных газах, особенно при сжигании каменного угля со значительным содержанием серы.

Сырьем для получения сернистого ангидрида является также сернокислый кальций, встречающийся в природе в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и ангидрита $CaSO_4$. Эти минералы при температуре 1350—1400 °С разлагаются по реакции

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

При добавлении к сернокислому кальцию угля температура разложения может быть значительно понижена.

Если прокаливать гипс, смешанный в необходимой пропорции с окисью железа Fe_2O_3, окисью алюминия Al_2O_3 и кремнеземом SiO_2, то одновременно с сернистым ангидридом получается цемент.

Окисление сернистого ангидрида при получении серной кислоты производится двумя методами: контактным и нитрозным.

Контактный метод основан на присоединении кислорода к сернистому ангидриду при соприкосновении (контакте) этих газов с катализатором. Обязательным условием успешного протекания процесса является полное удаление примесей из реакционных газов, так как даже ничтожные следы некоторых веществ (соединений мышьяка, фосфора и др.) «отравляют» катализатор, вызывая быструю потерю им своей активности.

В качестве катализатора для окисления сернистого ангидрида ранее служил платинированный асбест. Теперь вместо него применяют ванадиевый ангидрид V_2O_5 и некоторые другие соединения ванадия. Ванадиевые катализаторы по активности мало уступают платине, но дешевле ее и не так легко отравляются, что позволяет значительно упростить очистку газов.

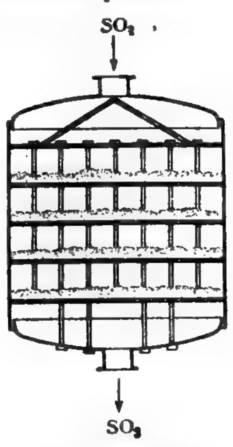


Рис. 81. Схема контактного аппарата.

При получении серной кислоты контактным методом смесь сернистого газа и воздуха после освобождения от примесей проходит через особый подогреватель, обогреваемый выходящими из контактного аппарата газами, и поступает в контактный аппарат. Схема одного из таких аппаратов показана на рис. 81. Он представляет собой большой цилиндр, внутри которого находятся решетчатые полки. На полках помещают катализатор. Газ входит в аппарат сверху, проходит через слой контактной массы и уходит из аппарата снизу.

На катализаторе происходит окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид, сопровождающееся выделением значительного количества тепла:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 46 \textit{ ккал}$$

Температура в контактном аппарате должна быть около 450 °C; ниже этой температуры соединение газов происходит слишком медленно, а выше — усиливается обратная реакция. Например, при 700 °C и обычном составе газовой смеси, получаемой путем обжига колчедана (7% SO_2, 11% O_2 и 82% N_2), только 15% сернистого ангидрида превращается в серный ангидрид. Увеличение содержания кислорода в смеси повышает выход серного ангидрида, смещая равновесие реакции вправо. На практике при 450 °C и имеющемся в газовой смеси избытке кислорода степень превращения сернистого ангидрида в серный ангидрид достигает 95—97%.

Для поглощения образовавшегося в контактном аппарате серного ангидрида его пропускают в 96—98%-ную серную кислоту, которая, насыщаясь серным ангидридом, превращается в олеум. Разбавляя последний водой, можно получить очень чистую серную кислоту любой концентрации.

В России производство серной кислоты по контактному методу впервые было осуществлено на Тентелевском заводе (ныне завод «Красный химик») в Петербурге. Разработанная химиками этого завода «тентелевская система» была одной из самых совершенных систем своего времени и получила мировую известность. По этой системе были построены контактные установки в ряде стран, в том числе в Японии и США.

Нитрозный метод. Контактный метод получения серной кислоты стал применяться сравнительно недавно. До этого серную кислоту получали исключительно нитрозным методом, сущность которого заключается в окислении сернистого ангидрида двуокисью азота NO_2 в присутствии воды.

Двуокись азота получается из азотной кислоты; она представляет собой красно-бурый газ, который реагирует с сернистым ангидридом по уравнению

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Отдавая сернистому ангидриду часть кислорода, двуокись азота превращается в бесцветный газ — окись азота NO. Последний обладает способностью присоединять к себе кислород прямо из воздуха и снова превращаться в двуокись азота:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

которая идет на окисление новых порций сернистого ангидрида.

Таким образом, окись азота при производстве серной кислоты теоретически не расходуется и является по существу катализатором, ускоряющим процесс окисления сернистого ангидрида (см. § 123).

Нитрозный метод получения серной кислоты осуществлялся ранее на практике двумя способами, которые носят название камерного и башенного процессов. Камерный процесс в настоящее время устарел и почти нигде не применяется. Башенный процесс осуществляется на установках, одна из которых схематично показана на рис. 82.

При получении серной кислоты по башенному способу выходящие из колчеданных печей очищенные от пыли горячие газы, содержащие сернистый ангидрид, проходят вначале через продукционные башни *I* и *II*, наполненные кислотоупорными керамиковыми кольцами и орошаемые так называемой нитрозой. Последняя представляет собой серную кислоту, в которой растворена нитрозилсерная кислота $NOHSO_4$, являющаяся по своей структуре смешанным ангидридом серной и азотистой (HNO_2) кислот, как это видно из следующей схемы:

$$\underset{H_2SO_4}{H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}}\boxed{H + H{-}O}\underset{HNO_2}{{-}N{=}O} \rightarrow \underset{\text{нитрозилсерная кислота } NOHSO_4}{H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}N{=}O} + H_2O$$

Кроме нитрозы, в башни *I* и *II* вводится также вода. Вследствие высокой температуры газов нитрозилсерная кислота подвергается гидролизу, в результате которого получаются серная и азотистая кислоты:

$$NOHSO_4 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$$

Азотистая кислота окисляет сернистую кислоту, образующуюся из сернистого ангидрида и воды, в серную кислоту:

$$H_2SO_3 + 2HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

Режим продукционных башен регулируют так, чтобы перевести в серную кислоту до 90% исходного количества сернистого ангидрида.

Затем газы, содержащие двуокись (NO_2) и окись (NO) азота, проходят через башню *III* и две абсорбционные башни *IV* и *V*, наполненные насадкой из ке-

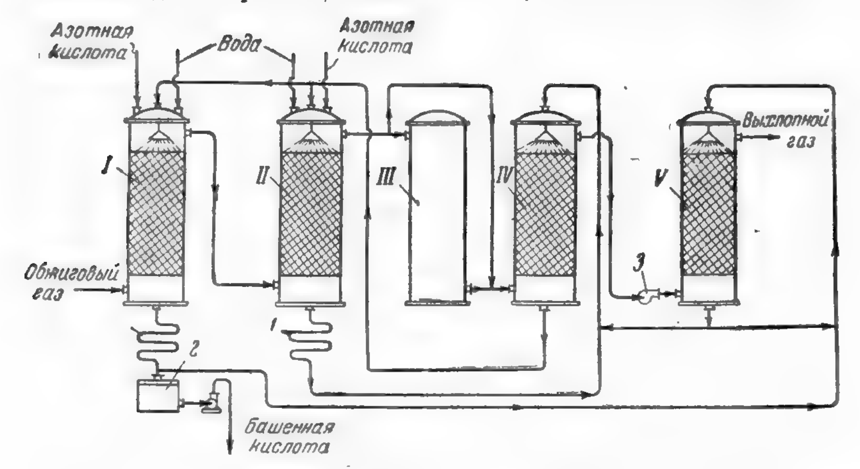


Рис. 82. Схема башенной установки для получения серной кислоты:

I и *II* — продукционные башни; *III* — окислительная башня; *IV* и *V* — поглотительные башни; *1* — холодильники; *2* — сборник готовой продукции; *3* — вентилятор.

рамиковых колец и орошаемые серной кислотой. В адсорбционных башнях происходит образование нитрозилсерной кислоты:

$$NO_2 + NO + 2H_2SO_4 = 2NOHSO_4 + H_2O$$

Таким образом, окислы азота улавливаются в этих башнях и не попадают в атмосферу.

Газ, выходящий из башни *II*, содержит окислы азота преимущественно в виде NO. Необходимое для протекания процесса соотношение между окисью и двуокисью азота в газовой смеси достигается в башне *III*. В этой башне, не заполненной насадкой и не орошаемой, происходит окисление части окиси азота в двуокись.

Образующаяся в башне *I* серная кислота выводится из системы и после охлаждения в холодильнике *1* направляется в сборник готовой продукции *2*; некоторая часть ее поступает на орошение башни *V*. Серная кислота из башни *II* идет на орошение башни *IV*. Перемещение жидкости из башни в башню осуществляется насосами. Движение газов в системе поддерживается при помощи мощного вентилятора, устанавливаемого между *IV* и *V* башнями. Происходящая при башенном процессе некоторая потеря окислов азота возмещается введением в продукционные башни 50—60%-ной азотной кислоты.

Серная кислота является одним из важнейших продуктов так называемой **основной химической промышленности**, к которой относится производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора. Ни один химический продукт не производится в таком огромном количестве, как серная кислота. Основным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений (например, суперфосфата и сульфата аммония). Она служит также для приготовления почти всех других кислот из их солей, применяется в большом количестве в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, для очистки керосина, нефтяных масел и продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола), для получения различных купоросов, при изготовлении красок, травлении черных металлов (снятие окалины) и т. д. Производство серной кислоты (в пересчете на 100%-ную) составило в 1960 г. только в капиталистических странах 41 млн. *т*.

До Октябрьской революции производство серной кислоты в России было ничтожным по сравнению с производством ее в других странах. Небольшие сернокислотные заводы работали почти исключительно на импортном колчедане. Продукция всех заводов составляла в 1913 г. всего около 145 тыс. *т*.

После революции положение резко изменилось. Старые заводы были расширены и заново переоборудованы. Была создана отечественная сырьевая база для сернокислотной промышленности и построен ряд новых заводов. Это позволило значительно увеличить производство серной кислоты, выработка которой составила:

Годы	Тыс. *т*
1940	1587
1953	2919
1963	6887

Развитие сернокислотной промышленности шло по линии строительства башенных и контактных установок. Прежние камерные установки были полностью заменены башенными. В печных отделениях большинства сернокислотных заводов установлены мощные механические печи и специальные печи для обжига флотационного колчедана во взвешенном состоянии.

Из года в год увеличивается использование в качестве сырья для получения серной кислоты элементарной серы, отбросных газов черной и цветной металлургии и сероводорода. Широкие перспективы открывает перед сернокислотной промышленностью применение кислорода и обжиг колчедана в «кипящем слое» (см. стр. 589).

122. Надсерная кислота $H_2S_2O_8$. При пропускании электрического тока через 50%-ный раствор серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде ионы HSO_4', теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют надсерную кислоту $H_2S_2O_8$:

$$2HSO_4' - 2e^- = H_2S_2O_8$$

Надсерная кислота является производным перекиси водорода и промежуточным продуктом при получении последней электрохимическим путем. Строение ее выражается формулой

```
      O       O
      ||      ||
H—O—S—O—O—S—O—H
      ||      ||
      O       O
```

Как и в перекиси водорода, два атома кислорода связаны здесь ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для перекисей. Такие кислоты получили общее название **надкислот** и, кроме серы, известны для ряда других элементов. Изучением надкислот много занимался Писаржевский *, которому химия обязана классическими исследованиями в этой области.

Все надкислоты благодаря наличию в их молекулах перекисной цепочки обладают, подобно перекисям, сильными окислительными свойствами.

Соли надсерной кислоты — **персульфаты** применяются для некоторых технических целей и как средство для отбелки.

123. Катализ. Рассмотрение технических способов получения серной кислоты, основанных на действии катализаторов, дает некоторое представление о той важной роли, которую играют каталитические явления в химии. В настоящем параграфе мы ознакомимся несколько подробнее с каталитическими процессами.

Влияние различных «посторонних» веществ на скорость химических реакций было замечено еще в начале девятнадцатого века. Так, в 1811 г. русский ученый К. С. Кирхгоф установил, что серная кислота ускоряет процесс осахаривания крахмала. Берцелиус в 1835 г. предложил для таких веществ название «катализаторы», сохранившееся за ними и до сих пор. Так как катализаторы не входят в состав продуктов реакции, то Берцелиус считал, что они возбуждают химическую активность других веществ только своим присутствием, не принимая непосредственного участия в происходящей реакции. Таким образом, Берцелиус приписывал катализаторам «чудесное» свойство: изменять скорость реакции, не вступая в какое-либо взаимодействие с реагирующими веществами.

Взгляды Берцелиуса, уподоблявшего катализаторы мистическому «философскому камню» алхимиков, в свое время разделялись многими буржуазными учеными-идеалистами. Ложность таких

* Писаржевский Лев Владимирович (1874—1938) — крупнейший ученый и педагог, смело использовавший достижения физики для изучения и объяснения химических процессов. Важнейшие его работы посвящены исследованию перекисей и надкислот, разработке теории растворов, приложению электронной теории к химии и разработке теории возникновения тока в гальванических элементах.

представлений является очевидной. Всякое явление природы обусловлено присущим материи движением, без которого немыслимо и самое существование материи. Поэтому объяснение каталитических явлений следует искать не в оторванных от материи силах, а в свойствах самой материи, во взаимодействии всех участвующих в каталитическом процессе материальных факторов, в том числе и катализаторов. Катализатор является не «посторонним» для реакции веществом, но активным ее участником, непосредственное взаимодействие которого с реагирующими веществами во многих случаях экспериментально доказано.

Исходя из этого, *катализаторами* называют *вещества, которые изменяют скорость реакции, но сами, хотя и принимают в реакции непосредственное участие, остаются после нее химически неизмененными.*

Из приведенного определения следует, что катализатор не может вызвать реакцию, которая без него не идет. Действительно, во многих случаях, когда казалось, что в отсутствие катализатора не происходит реакции, удалось доказать, что она все же идет, но с неизмеримо малой скоростью.

Обычно действие катализатора заключается в увеличении скорости реакции. Известны, однако, и такие реакции, которые замедляются в присутствии посторонних веществ. Так, например, прибавка небольшого количества глицерина, сахара или спирта к раствору сульфита натрия сильно задерживает его окисление кислородом воздуха. Аналогичное действие оказывают те же вещества и на растворы некоторых других солей. Такие вещества называются отрицательными катализаторами или ингибиторами реакции.

Изучение многочисленных каталитических реакций показывает, что не существует общих для всех реакций катализаторов; каталитическое влияние катализаторов строго специфично. Можно было бы предположить, что универсальным катализатором является вода, поскольку для многих реакций обязательно присутствие хотя бы следов воды. Однако ряд реакций в присутствии воды замедляется или совершенно прекращается. Так, например, совершенно сухая двуокись углерода под действием ультрафиолетовых лучей разлагается на окись углерода и кислород, в то время как влажная не разлагается. Таким образом, и воду нельзя считать универсальным катализатором.

До сих пор еще не установлено, какие именно свойства катализатора делают его пригодным для той или иной реакции. Иногда для ускорения одного и того же процесса оказываются пригодными совершенно различные вещества, которые, казалось бы, ничего общего между собой не имеют. Таковы, например, платина и ванадиевый ангидрид V_2O_5 при реакции окисления сернистого ангидрида в серный. Не обнаруживается никакого параллелизма в действии катализаторов и при химически близких реакциях.

Поэтому отыскание подходящего катализатора для той или иной реакции часто представляет очень сложную задачу.

Явление катализа пока еще не удалось охватить строгими количественными законами, однако некоторые закономерности можно уже считать твердо установленными. Отметим две из них: 1) в гомогенной среде каталитическое действие пропорционально концентрации катализатора; 2) катализатор не влияет на состояние равновесия при обратимых реакциях, одинаково изменяя скорость как прямой, так и обратной реакции.

В настоящее время принято различать два вида катализа: гомогенный и гетерогенный.

Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одинаковой фазе, то катализ называется гомогенным. Примером последнего может служить ускоряющее действие водородных (а иногда и других) ионов на многие реакции между растворенными веществами. Если же катализатор и реагирующие вещества образуют различные фазы, как, например, при реакции соединения водорода с кислородом в присутствии платинированного асбеста, то катализ называется гетерогенным.

При чрезвычайном многообразии явлений, объединяемых понятием катализа, трудно было бы ожидать, чтобы все они вызывались одной общей причиной. Естественно, что в различных случаях и причины могут быть различны. Мы остановимся здесь на двух важнейших теориях, которыми чаще всего пользуются для объяснения действия катализаторов.

Ускоряющее влияние катализаторов при гомогенном катализе обычно объясняется при помощи «теории промежуточных реакций». Может, например, случиться, что реакция типа

$$A + B = AB$$

идет очень медленно, тогда как в присутствии катализатора K происходят следующие, быстро протекающие реакции:

$$A + K = AK \qquad (1)$$

$$\frac{AK + B = AB + K}{A + B + (K) = AB + (K)} \qquad (2)$$

Эта схема хорошо объясняет конечную неизменяемость катализатора и находится в согласии с тем фактом, что каталитическое действие пропорционально количеству катализатора (так как скорость реакции 1 должна быть пропорциональна концентрации вещества K).

Во многих случаях образование промежуточных соединений, подобных AK в приведенной схеме, удалось экспериментально доказать и тем подтвердить правильность этой теории. Наглядной

ее иллюстрацией может служить нитрозный способ получения серной кислоты. Сама по себе (без катализатора) реакция

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$$

идет чрезвычайно медленно. Но в присутствии окиси азота, служащей в данном случае катализатором, быстро протекают следующие реакции:

$$\begin{array}{r} 2NO + O_2 = 2NO_2 \\ 2NO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2NO \\ \hline (2NO) + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + (2NO) \end{array}$$

в результате которых катализатор NO остается неизрасходованным.

Образованием промежуточных соединений могут быть объяснены и некоторые случаи гетерогенного катализа. Установлено, например, что кристаллическая двуокись марганца, ускоряющая реакцию разложения бертолетовой соли, превращается в результате реакции в тонкий порошок. На этом основании предполагают, что процесс разложения соли идет в две стадии:

$$\begin{array}{r} 2KClO_3 + 4MnO_2 = 2KCl + 2Mn_2O_7 \\ 2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2 \\ \hline (4MnO_2) + 2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 + (4MnO_2) \end{array}$$

В качестве промежуточного продукта образуется неустойчивый высший окисел марганца Mn_2O_7.

Однако главную роль при гетерогенном катализе, особенно если катализатор находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в растворе или в газообразном состоянии, играет адсорбция, т. е. поглощение молекул реагирующих веществ поверхностью катализатора. Уже одно увеличение концентрации реагирующих веществ у поверхности катализатора должно влиять на скорость реакции, но этого влияния еще недостаточно, чтобы объяснить то увеличение скорости, которое наблюдается в подобных случаях. Кроме того, если бы здесь играло роль только увеличение концентрации вследствие адсорбции, то нельзя было бы объяснить специфичность действия катализаторов. Поэтому основным фактором, обусловливающим ускорение реакции, считают повышение активности адсорбированных молекул под действием внешнего силового поля катализатора.

Объяснение роли контакта при гетерогенном катализе и причины повышения активности адсорбированных молекул было дано Менделеевым (1886 г.), впервые высказавшим мысль о том, что «в точках прикосновения тел изменяется состояние внутреннего движения атомов в частицах, а оно и определяет химические реак-

ции». Развивая эту мысль, Зелинский* разработал и экспериментально обосновал новые взгляды на сущность гетерогенного катализа. Большое значение он придавал изменению формы реагирующих молекул и деформации связей в них под влиянием контакта с катализатором, действующим не всей своей поверхностью, а лишь некоторыми участками — активными центрами. Адсорбция молекул определенными местами на поверхности кристаллической решетки катализатора, по Зелинскому, есть «непременная предварительная стадия гетерогенного катализа».

Некоторые вещества даже в ничтожных количествах резко понижают активность катализатора или совершенно прекращают его действие. Так, например, мы уже упоминали о необходимости тщательной очистки газов при контактном получении серной кислоты, иначе катализатор быстро отравляется.

Как и сам катализатор, эти так называемые каталитические яды действуют специфически: отравляя одни катализаторы, они не вредят другим. Причиной отравления, вероятно, является адсорбция поверхностью катализатора, в особенности на его активных центрах, каталитических ядов, вследствие чего последние как бы обволакивают катализатор и тем затрудняют доступ к нему молекул реагирующих веществ.

Если некоторые вещества вызывают отравление катализаторов, то другие, наоборот, будучи прибавлены к катализатору в небольшом количестве, сильно увеличивают его активность, хотя сами по себе не являются катализаторами для данной реакции. Такие вещества называются промоторами, они служат как бы «катализаторами для катализаторов». В чем заключается действие промоторов, точно еще не установлено.

Роль катализа в химии исключительно велика. Уже один тот факт, что содержащиеся в обыкновенной воде примеси могут служить катализаторами для многих реакций, показывает, насколько широко распространены каталитические явления. Если при этом учесть, что и стенки сосудов, в которых проводятся химические реакции, зачастую действуют каталитически, то можно сказать, что в скрытой форме катализ имеет место почти при всякой химической реакции.

В настоящее время целый ряд важнейших химических производственных процессов основан на применении катализаторов. И чем больше развивается химическая промышленность, тем шире используются в ней каталитические воздействия.

---

* Зелинский Николай Дмитриевич (1861—1953) — основатель самой крупной в Советском Союзе школы химиков-органиков. Работы Зелинского и его учеников в области органического синтеза и катализа заняли ведущее место в мировой науке. Исключительный интерес представляют исследования Зелинского в области нефти, а также его работы по гидролизу белковых соединений.

124. Соединения серы с галогенами. При пропускании хлора в расплавленную серу образуется *однохлористая сера*, представляющая собой оранжевую жидкость, кипящую при 136,8 °C. Молекулярный вес этого вещества, как показывает плотность его пара, отвечает формуле S_2Cl_2.

Однохлористая сера растворяет в себе серу в количестве до 66%. Вода разлагает S_2Cl_2 с образованием сернистого ангидрида, хлористого водорода и серы:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl$$

Применяется однохлористая сера для вулканизации каучука.

Известны еще два соединения серы с хлором SCl_2 и SCl_4, не имеющие практического значения. С фтором сера образует газообразное соединение — шестифтористую серу SF_6, — в котором достигается высшая ступень ее окисления.

ПОДГРУППА СЕЛЕНА

К этой подгруппе принадлежат элементы селен, теллур и полоний. В химическом отношении из них изучены только селен и теллур, очень похожие по своим свойствам на серу.

125. Селен (Selenium); ат. вес 78,96. Теллур (Tellurium); ат. вес 127,60. Селен мало распространен в природе. Общее содержание этого элемента в земной коре составляет 0,00008 вес. %. Встречается он обычно в малых количествах, главным образом в виде примеси к природным соединениям серы с металлами (PbS, FeS_2 и др.). При обжиге железного колчедана селен накапливается в пылеочистительных камерах сернокислотных заводов. Эта пыль служит главным источником получения селена. Теллур принадлежит к числу очень редких элементов: содержание его в земной коре составляет всего 0,000001 вес %.

В свободном состоянии селен, подобно сере, образует несколько аллотропических видоизменений, из которых наиболее известны: аморфный селен, представляющий собой красно-бурый порошок плотностью 4,3 *г/см*^{3} и кристаллический селен — хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском, плотностью 4,8 *г/см*^{3}. Последнее видоизменение обладает замечательным свойством: его электропроводность, сама по себе очень ничтожная, сильно увеличивается при освещении. На этом свойстве селена основано его применение в различных оптических приборах: фотометрах, световых сигнализаторах и т. п., а также в телевидении. Теллур тоже известен в виде аморфной модификации и в виде кристаллического вещества светло-серого цвета, обладающего металлическим блеском. Теллур хорошо проводит тепло и электрический ток, приближаясь в этом отношении к металлам.

Селен используется главным образом в электротехнической промышленности, теллур — как добавка к свинцу с целью улучшения его антикоррозионных и механических свойств.

Производство селена только в капиталистических странах составляет в настоящее время около 1000 *т* в год, а теллура — около 100 *т* в год.

Сходство селена и теллура с серой проявляется особенно ярко в их соединениях.

Селенистый водород H_2Se и *теллуристый водород* H_2Te представляют собой бесцветные ядовитые газы с отвратительным запахом. Водные растворы их являются кислотами, степень диссоциации которых, однако, несколько больше, чем степень диссоциации сероводорода, так как по мере увеличения радиуса отрицательных ионов притяжение между этими ионами и ионами водорода становится слабее.

В химическом отношении селенистый и теллуристый водород чрезвычайно похожи на сероводород. Как и сероводород, они легко окисляются кислородом воздуха, при нагревании разлагаются и обладают сильными восстановительными свойствами. Соли их — селениды и теллуриды — получаются, подобно сульфидам, действием селенистого или теллуристого водорода на растворимые соли металлов и совершенно сходны с сульфидами в отношении растворимости в воде и кислотах. Действуя на селениды и теллуриды сильными кислотами, можно получить селенистый и теллуристый водород.

При сжигании селена и теллура на воздухе или в кислороде получаются окислы SeO_2 и TeO_2 — твердые вещества, являющиеся ангидридами *селенистой* H_2SeO_3 и *теллуристой* H_2TeO_3 *кислот*. В отличие от сернистого ангидрида селенистый (SeO_2) и теллуристый (TeO_2) ангидриды проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаясь при этом до свободных селена и теллура. Действием сильных окислителей, в присутствии воды, селенистый и теллуристый ангидриды могут быть переведены соответственно в селеновую H_2SeO_4 и теллуровую H_2TeO_4 кислоты.

Селеновая кислота H_2SeO_4 — твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 58 °С. Подобно серной кислоте, она малолетуча, энергично соединяется с водой, обугливает органические вещества и обладает сильными окислительными свойствами.

Селеновая кислота принадлежит к числу сильных кислот. Соли ее — селенаты очень похожи на сульфаты. Бариевая и свинцовая соли этой кислоты, так же как и соответствующие соли серной кислоты, нерастворимы. Селеновый ангидрид неизвестен.

Теллуровая кислота в противоположность селеновой и серной кислотам является очень слабой кислотой. Из раствора она выделяется в виде кристаллов состава H_6TeO_6. Это шестиосновная кислота, образующая ряд солей, например серебряную соль Ag_6TeO_6. При нагревании теллуровая кислота отщепляет две молекулы воды и переходит в аналогичную серной кислоте двухосновную кислоту H_2TeO_4. Последняя при более сильном нагревании превращается в теллуровый ангидрид TeO_3.

ГЛАВА XVI

ГРУППА АЗОТА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Азот	N	14,0067	7	2	5				
Фосфор . . .	P	30,9738	15	2	8	5			
Мышьяк . .	As	74,9216	33	2	8	18	5		
Сурьма . . .	Sb	121,75	51	2	8	18	18	5	
Висмут . . .	Bi	208,980	83	2	8	18	32	18	5

126. Общая характеристика элементов группы азота. К группе азота относятся типические элементы пятой группы периодической системы — азот и фосфор — и сходные с ними по строению атомов элементы нечетных рядов больших периодов — мышьяк, сурьма и висмут. Все вместе эти пять элементов образуют главную подгруппу пятой группы, называемую также группой азота.

Элементы группы азота, имея пять электронов в наружном слое атома, характеризуются в целом как металлоиды. Однако способность к присоединению электронов выражена у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов шестой и седьмой групп. Благодаря наличию пяти наружных электронов высшая положительная валентность элементов группы азота равна пяти, а отрицательная — трем. Вследствие относительно меньшей электроотрицательности связь элементов группы азота с водородом менее полярна, чем связь водорода с элементами шестой и седьмой групп. Поэтому водородные соединения элементов группы азота не отщепляют в водном растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами.

Физические и химические свойства элементов группы азота изменяются с увеличением порядкового номера в той же последовательности, которую мы наблюдали в ранее изученных группах. Но так как металлоидные свойства у азота выражены слабее, чем у кислорода и тем более фтора, то ослабление этих свойств при переходе к следующим элементам влечет за собой быстрое нарастание металлических свойств. Последние довольно заметно проявляются уже у мышьяка, сурьма приблизительно в равной степени

обладает теми и другими свойствами, а у висмута металлические свойства значительно преобладают над металлоидными.

Важнейшие физические константы элементов группы азота приведены в табл. 22.

Таблица 22

Важнейшие физические константы элементов группы азота

Наименование константы	Азот N	Фосфор P	Мышьяк As	Сурьма Sb	Висмут Bi
Плотность, *г/см³*	0,808 (жидк.)	1,82 (желт.)	5,727	6,68	9,80
Темп. плавления, °С	—210	44,1	817	630,5	271,3
Темп. кипения, °С	—195,8	275	612 (возг.)	1625	1430
Радиус атома, Å	0,71	1,3	1,48	1,61	1,82

АЗОТ (Nitrogenium); ат. вес 14,0067

127. Азот в природе. Получение и свойства азота. Бо́льшая часть азота находится в природе в свободном состоянии. Свободный азот, как известно, является главной составной частью воздуха, который содержит около 78 объемн. % азота. Неорганические соединения азота не встречаются в природе в больших количествах, если не считать натриевую селитру $NaNO_3$, образующую мощные пласты на побережье Тихого океана в Чили. Почва содержит незначительные количества азота, преимущественно в виде солей азотной кислоты. Но в виде сложных органических соединений — белковых веществ — азот входит в состав тела каждого растения и животного. Из белковых веществ построены самые важные части клеток — протоплазма и ядро. Превращения, которым подвергаются белковые вещества в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов. Без белка нет жизни, а так как азот является обязательной составной частью белка, то понятно, какую важную роль играет этот элемент в природе.

Общее содержание азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04 вес. %.

Получение азота из воздуха сводится в основном к отделению его от кислорода. В промышленности это осуществляется путем испарения жидкого воздуха в специальных установках.

Совершенно чистый азот может быть получен из его соединений, например из аммиака, путем пропускания последнего над раскаленной окисью меди:

$$3CuO + 2NH_3 = N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

или разложением азотистокислого аммония при нагревании:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Чистый азот — бесцветный газ, не имеющий запаха и весьма мало растворимый в воде. Он немного легче воздуха: масса одного литра азота равна 1,25 *г*. При сильном охлаждении под высоким давлением азот переходит в жидкость, которая кипит при минус 195,8 °С, а при минус 210 °С затвердевает.

В химическом отношении азот отличается большой инертностью. При обыкновенной температуре он почти не способен вступать в соединения. При нагревании довольно легко соединяется с некоторыми металлами, например с литием, магнием, кальцием, титаном. Наконец, при очень высокой температуре азот непосредственно соединяется с кислородом и водородом.

Животные, помещенные в атмосферу азота, быстро умирают, но не вследствие ядовитости азота, а из-за отсутствия кислорода. Этим и объясняется название азота, которое происходит от греческого слова «азоос», что значит безжизненный. Латинское название азота — nitrogenium буквально означает «рождающий селитру».

Молекула азота состоит из двух атомов (N_2). Эти атомы очень прочно связаны друг с другом, чем и объясняется большая инертность азота при обычных условиях.

Азот образует большое число соединений, которые получаются косвенным путем и легко подвергаются различным превращениям.

Свободный азот применяется в электротехнической промышленности для наполнения «полуваттных» ламп. Но главная масса добываемого из воздуха азота идет на производство синтетического аммиака и цианамида кальция.

128. Аммиак NH_3. Азот образует несколько соединений с водородом; из них наибольшее значение имеет аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом, хорошо знакомым каждому по запаху нашатырного спирта.

В лаборатории аммиак обычно получают, нагревая смесь хлористого аммония NH_4Cl с гашеной известью $Ca(OH)_2$. Реакция выражается уравнением

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3.$$

Выделяющийся аммиак содержит пары воды. Для осушения его пропускают через склянку с натронной известью (смесь извести с едким натром).

Масса одного литра аммиака при нормальных условиях равна 0,77 *г*. Так как этот газ значительно легче воздуха, то его можно собирать в перевернутые вверх дном сосуды.

При охлаждении до минус 33,5 °С аммиак под обыкновенным давлением превращается в прозрачную жидкость, затвердевающую

при минус 77,8 °С. Жидкий аммиак хранят в стальных баллонах под давлением 6—7 *атм*.

Сравнительно высокая температура кипения аммиака (минус 33,5 °С), не соответствующая его малому молекулярному весу ($M = 17$), объясняется сильной ассоциацией молекул жидкого аммиака, обусловленной их ясно выраженной полярностью.

Аммиак очень хорошо растворим в воде: 1 объем воды растворяет при обыкновенной температуре около 700 объемов аммиака. Концентрированный раствор содержит 25% NH_3 и имеет плотность, равную 0,91 *г/см*³. Раствор аммиака в воде иногда называют н а ш а т ы р н ы м с п и р т о м. Обыкновенный медицинский нашатырный спирт содержит 10% NH_3. С повышением температуры растворимость аммиака уменьшается, поэтому он выделяется при нагревании из концентрированного раствора, чем иногда пользуются в лабораториях для получения небольших количеств газообразного аммиака.

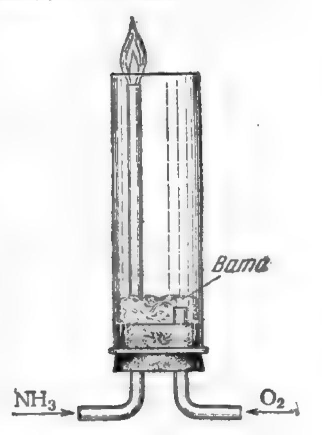


Рис. 83. Прибор для демонстрации горения аммиака в кислороде.

При низкой температуре из раствора аммиака может быть выделен кристаллогидрат $NH_3 \cdot H_2O$, плавящийся при минус 79 °С. Известен также кристаллогидрат состава $NH_3 \cdot 2H_2O$.

В химическом отношении аммиак довольно активен; он вступает во взаимодействие со многими веществами. В аммиаке азот достигает высшей степени своего восстановления, отвечающей валентности —3. Поэтому в реакции, связанные с дальнейшим понижением валентности азота, аммиак не вступает: он обладает только восстановительными свойствами. Если пропускать ток аммиака по трубке, вставленной в другую широкую трубку (рис. 83), по которой проходит кислород, то аммиак можно легко зажечь; он горит в кислороде бледным, зеленоватым пламенем. При горении аммиака образуется вода и свободный азот:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

$$\begin{array}{r|l} 4 & \overset{-III}{N} - 3e^- = \overset{0}{N} \\ 3 & O_2 + 4e^- = 2\overset{-II}{O} \end{array}$$

При других условиях аммиак может окисляться до окислов азота.

В отличие от водородных соединений металлоидов шестой и седьмой групп, аммиак не обладает сколько-нибудь ясно выраженными кислотными свойствами. Однако водород его может замещаться металлами. Образующиеся при этом соединения называются н и т-

р и д а м и. Некоторые из них, как, например, нитриды кальция и магния, получаются путем непосредственного соединения азота с указанными металлами при высокой температуре:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

Многие нитриды полностью гидролизуются водой с образованием аммиака и гидроокиси металла. Например:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

При замещении в молекулах аммиака только одного атома водорода металлами образуются а м и д ы м е т а л л о в. Так, например, пропуская аммиак над расплавленным натрием, можно получить *амид натрия* $NaNH_2$ в виде бесцветных кристаллов, плавящихся при 210 °С:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$$

Вода разлагает амид натрия по уравнению

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

Обладая сильными основными и водоотнимающими свойствами, амид натрия нашел применение при некоторых органических синтезах, например при синтезе такого важного красителя, как индиго, и при синтезе сульфидина.

Продуктом замещения одного из атомов водорода в аммиаке на гидроксильную группу является *гидроксиламин* NH_2OH — твердое вещество с точкой плавления 34,0 °С.

Гидроксиламин получается восстановлением азотной кислоты водородом в момент выделения. Он легко растворяется в воде, образуя гидрат $NH_2OH \cdot H_2O$, частично диссоциирующий на ионы $[NH_3OH]^{\cdot}$ и OH^-. Поэтому водный раствор гидроксиламина обладает основными свойствами; при нейтрализации его кислотами получаются соли гидроксиламина, например $[NH_3OH]Cl$ (ср. ниже с аммиаком).

Гидроксиламин и его соли широко применяются при изготовлении многих органических препаратов.

Водород в аммиаке может также замещаться галогенами, причем образуются очень нестойкие соединения азота с галогенами. Так, например, при действии хлора на концентрированный раствор хлористого аммония получается *хлористый азот* NCl_3:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

в виде тяжелой маслянистой жидкости, отличающейся сильной взрывчатостью.

Подобными же свойствами обладает иодистый азот, образующийся в виде твердого черного, нерастворимого в воде вещества при действии иода на аммиак. Во влажном состоянии он безопасен, но высушенный взрывает от малейшего прикосновения, выделяя при этом фиолетовые клубы паров иода. Состав иодистого азота зависит от температуры, при которой он получается (при обычной температуре: $NJ_3 \cdot NH_3$).

Раствор аммиака в воде обладает щелочной реакцией, следовательно, в нем содержатся гидроксильные ионы. Появление их в растворе объясняется тем, что часть молекул NH_3 соединяется с водородными ионами воды, образуя сложные однозарядные ионы $NH_4^{\cdot}$ (ионы аммония) и освобождая гидроксильные ионы:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \qquad (1)$$

Последние, в свою очередь, отчасти связываются с ионами аммония, образуя молекулы так называемой г и д р о о к и с и а м м о н и я NH_4OH — основания, в котором группа NH_4 играет роль одновалентного металла:

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH \quad (2)$$

В результате в растворе устанавливается равновесие, с одной стороны, между ионами аммония и гидроксила и молекулами гидроокиси аммония, а с другой стороны, между теми же ионами и молекулами аммиака и воды:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH$$

Таким образом, раствор аммиака содержит одновременно молекулы NH_3, ионы $NH_4^{\cdot}$ и OH' и молекулы гидроокиси аммония.

Так как раствор аммиака имеет слабощелочную реакцию, то гидроокись аммония обычно рассматривают как слабое основание, лишь в незначительной степени диссоциирующее на ионы (константа диссоциации при 18 °С равна $1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

Существует мнение, что главная масса растворенного аммиака находится в растворе в виде молекул NH_3. При таких условиях существование в растворе недиссоциированной гидроокиси аммония является сомнительным, поэтому допускается, что гидроокись аммония — сильное, практически полностью диссоциированное основание, ионы которого не могут, однако, присутствовать в растворе в сколько-нибудь значительной концентрации вследствие сильного сдвига равновесия (1) влево.

Если к раствору аммиака прибавить какую-нибудь сильную кислоту, например соляную, то водородные ионы кислоты связываются как с находящимися в растворе гидроксильными ионами, так и с молекулами аммиака (образуя с последними ионы аммония). В результате получается нейтральный раствор, в котором практически остаются только ионы аммония и анионы взятой кислоты.

Происходящие реакции могут быть выражены уравнениями:

$$NH_4OH + H^{\cdot} = NH_4^{\cdot} + H_2O$$

и

$$NH_3 + H^{\cdot} = NH_4^{\cdot}$$

129. Соли аммония. При выпаривании нейтрализованных растворов аммиака ионы аммония соединяются с анионами взятых кислот, образуя твердые кристаллические вещества, обладающие ионной решеткой и всеми свойствами типичных солей. Они называются солями аммония.

Соли аммония образуются не только при нейтрализации водных растворов аммиака, но и путем непосредственного соединения газообразного аммиака с безводными кислотами. Например:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ ккал}$$

По этой причине в лаборатории, где всегда имеются в воздухе газообразный аммиак и пары кислот, стекла вытяжных шкафов, окна, склянки с реактивами и другие предметы бывают покрыты белым налетом аммониевых солей.

Соли аммония очень похожи на соли щелочных металлов, особенно на соли калия, так как ионы калия K^+ и аммония NH_4^+ имеют приблизительно одинаковые радиусы. Соли аммония легко растворяются в воде, полностью распадаясь на ионы. Растворы аммониевых солей, образованных сильными кислотами, вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию.

Многочисленные попытки выделить аммоний из его солей в свободном состоянии, т. е. получить вещество, состоящее из электронейтральных молекул NH_4, не увенчались успехом, так как уже в момент образования аммоний тотчас же распадается на аммиак и водород. Свободный аммоний должен был бы обладать свойствами металла. Косвенным указанием на его металлический характер может служить существование амальгамы аммония — сплава аммония со ртутью, очень похожего на амальгамы щелочных металлов.

Для получения амальгамы аммония приготовляют сначала амальгаму натрия, внося металлический натрий небольшими порциями в ртуть, до тех пор, пока не получится полужидкая масса. Если к приготовленной таким образом амальгаме натрия прилить насыщенный раствор хлористого аммония, то аммоний вытесняется натрием и образует с ртутью очень объемистую, жирную на ощупь амальгаму аммония. Последнее соединение очень непрочно и может сохраняться только при низкой температуре. Если амальгаму аммония привести в соприкосновение с холодным раствором сернокислой меди, то аммоний вытесняет из последней некоторое количество меди с одновременным образованием сернокислого аммония:

$$2NH_4 + CuSO_4 = Cu + (NH_4)_2SO_4$$

При обыкновенной температуре амальгама аммония быстро разлагается на ртуть, аммиак и водород.

Чрезвычайно характерно отношение аммониевых солей к щелочам. Если подействовать щелочью на водный раствор какой-нибудь аммониевой соли, то происходит реакция:

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

При нагревании раствора аммиак улетучивается, в чем нетрудно убедиться по запаху и по окрашиванию влажной лакмусовой бумажки. Таким образом, присутствие любой аммониевой соли в растворе можно обнаружить, нагревая раствор со щелочью (реакция на ион аммония).

При нагревании сухих солей аммония последние легко диссоциируют на аммиак и кислоту. Например:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Если входящая в состав соли кислота, как в данном случае, летуча, то она улетает вместе с аммиаком и при охлаждении снова

соединяется с ним, образуя соль. Например, при нагревании сухого хлористого аммония в пробирке соль как бы возгоняется, образуя белый налет на холодных стенках пробирки.

Если же кислота нелетуча, то улетает только аммиак, а кислота остается в сосуде, в котором производилось нагревание соли. Примером может служить нагревание сернокислого аммония $(NH_4)_2SO_4$ или фосфорнокислого аммония $(NH_4)_3PO_4$.

Образование ионов аммония при взаимодействии аммиака с водой и растворами кислот объясняется строением молекулы аммиака, которое может быть передано формулой:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}: \\ H \end{array}$$

Из формулы видно, что, кроме трех электронов, образовавших пары с электронами водорода, у азота остается еще «свободная» пара электронов. За счет этой пары происходит присоединение иона водорода к азоту, после чего оба электрона становятся общими для азота и водорода.

Если ион водорода, как не имеющий ни одного электрона, изобразить в виде $[H]^+$, то все сказанное можно передать следующей схемой:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}: \\ H \end{array} + [H^+] = \left[\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:H \\ H \end{array}\right]^+$$

Аналогичным путем образуется и ион гидроксония из молекулы воды и иона $[H]^+$:

$$\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \end{array} + [H^+] = \left[\begin{array}{c} H \\ H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \end{array}\right]^+$$

130. Применение аммиака и солей аммония. Аммиак и соли аммония широко применяются на практике. Как уже говорилось, аммиак даже при небольшом давлении (7—8 *атм*) легко превращается в жидкость, температура кипения которой 33,5 °С. Так как при испарении жидкого аммиака поглощается большое количество тепла (327 *кал* на грамм), то жидкий аммиак получил широкое применение в холодильном деле для охлаждения складов и кладовых, в которых сохраняют скоропортящиеся продукты, а также для приготовления искусственного льда.

На рис. 84 изображена схема холодильной машины, применяемой для искусственного охлаждения. Компрессор *1* сжимает находящийся под поршнем аммиак до 9 *атм*. Сжатый аммиак через клапан *2*, открывающийся кверху,

попадает в змеевик *3*, охлаждаемый проточной водой. Здесь аммиак сгущается в жидкость и через кран *4* переходит в длинный змеевик *5*, находящийся в сосуде *6* с концентрированным раствором соли. Благодаря большому объему змеевика *5* жидкий аммиак быстро испаряется, отнимая при этом тепло от соляного раствора. Испарившийся аммиак снова засасывается компрессором через клапан *7*, открывающийся только вверх, и таким образом совершает непрерывный круговорот. Если в сосуд *6* опустить наполненные водой металлические ящики, то вода замерзает, образуя бруски льда. Заставляя соляной раствор, охлаждаемый в сосуде *6*, циркулировать по трубам, проложенным внутри кладовых, где хранятся продукты, в кладовых поддерживают необходимую низкую температуру.

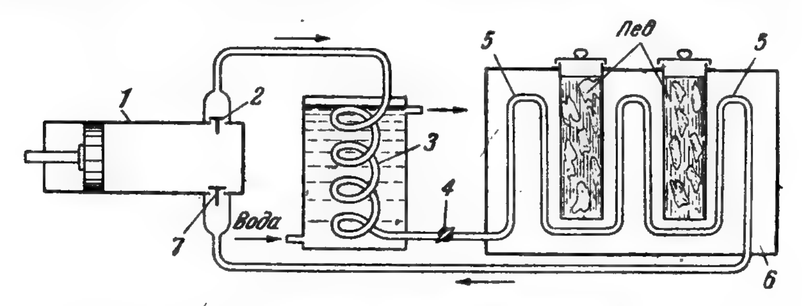


Рис. 84. Схема холодильной машины:

1 — компрессор; *2* и *7* — клапаны; *3* — змеевик, служащий для сгущения аммиака; *4* — кран; *5* — змеевик, в котором жидкий аммиак испаряется; *6* — сосуд с концентрированным раствором соли.

Водные растворы аммиака применяются в химических лабораториях и производствах как слабое легколетучее основание; их используют также в медицине и домашнем обиходе. Но бо́льшая часть получаемого в настоящее время в промышленности аммиака идет на приготовление азотной кислоты и искусственных азотных удобрений.

Из солей аммония весьма важное значение имеет *сернокислый аммоний*, или *сульфат аммония*, $(NH_4)_2SO_4$. Он является хорошим удобрением и производится поэтому в огромных количествах. Еще большее значение имеет *азотнокислый аммоний* NH_4NO_3 — удобрение, которое целиком может быть получено из воздуха и воды. *Хлористый аммоний*, или н а ш а т ы р ь, NH_4Cl применяется в красильном деле, в ситцепечатании, при паянии и лужении, а также в гальванических элементах. Действие хлористого аммония при паянии основано на том, что, соприкасаясь с накаленными металлами, он разлагается на аммиак и хлористый водород. Последний растворяет окислы металлов, образуя летучие хлориды, и таким образом очищает металлическую поверхность, благодаря чему к ней хорошо пристает припой.

Жидкий аммиак и насыщенные им растворы аммонийных солей применяют в качестве удобрений. Одним из главных преимуществ таких удобрений является повышенное содержание в них аммиака.

131. Получение аммиака. До конца прошлого столетия аммиак получался в промышленном масштабе исключительно как побочный продукт при коксовании каменного угля. Каменный уголь содержит от 1 до 2% азота. При сухой перегонке угля почти весь этот азот выделяется в виде аммиака и аммониевых солей. Отделение аммиака и солей аммония от других газообразных продуктов сухой перегонки достигается пропусканием коксового газа через воду. Из этой аммиачной или, как ее называют, газовой воды аммиак выделяется при нагревании с известью. Полученный аммиак пропускают в серную кислоту, с которой он образует сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Для получения чистого аммиака сульфат аммония нагревают с известью.

Долгое время газовая вода служила единственным источником получения аммиака. Но в начале двадцатого века были открыты совершенно новые способы технического получения аммиака, основанные на связывании или, как говорят, фиксации атмосферного азота. Чтобы оценить, какое огромное значение для человечества имели эти открытия, нужно предварительно ясно представить себе роль азота в жизненных процессах.

Как мы уже говорили, азот является обязательной составной частью белковых веществ и в качестве таковой необходим для питания всякого живого существа. Однако, несмотря на огромные практически неисчерпаемые запасы свободного азота в атмосфере, ни животные, ни растения (за небольшими исключениями) не могут непосредственно воспользоваться этим азотом для питания.

Растения берут азот из почвы, где он содержится главным образом в виде различных органических соединений, которые постепенно превращаются в соли азотной кислоты и соли аммония. Растворяясь в почвенной воде, эти соли всасываются корнями растений, а затем перерабатываются в их клетках в белки и другие сложные азотные соединения.

Животные не могут усваивать азот даже и в виде солей. Для питания им необходимы белковые вещества, вырабатываемые растениями или другими животными. Никакими иными соединениями белковые вещества не могут быть заменены. Поэтому существование животных находится в полной зависимости от растений; только при посредстве растений они могут получать необходимый им азот.

Почва обыкновенно содержит очень незначительные количества азота, который все время извлекается из нее растениями. При уборке с полей урожая уносится и извлеченный растениями из почвы азот. Таким образом, почва быстро истощается и становится все менее и менее плодородной. Поэтому для получения хороших урожаев необходимо постоянно пополнять убыль азота в почве путем введения в нее азотных соединений в виде различных удобрений.

До начала первой мировой войны 1914—1918 гг. главным азотным удобрением служила натриевая (чилийская) селитра, ввозившаяся в Европу из Южной Америки. Она же являлась единственным видом сырья для получения азотной кислоты, необходимой в производстве взрывчатых веществ и других соединений азота. Ограниченность запасов природной селитры, их отдаленность от основных потребителей, а главным образом стремление освободиться от ввоза сырья, выдвинули перед химической промышленностью многих стран задачу использования атмосферного азота для получения азотных соединений. Успешное решение этой задачи явилось одним из крупнейших завоеваний химии начала двадцатого века. В течение одного десятилетия были открыты не один, а даже несколько технических способов «связывания» азота воздуха. С двумя из этих способов, являющимися в то же время способами получения аммиака, мы и познакомимся ниже.

Первым по времени открытия (1904 г.) является цианамидный способ получения аммиака, основанный на способности азота непосредственно соединяться с карбидом кальция CaC_2.

Карбид кальция получается накаливанием смеси негашеной извести с углем в электрической печи. При высокой температуре карбид кальция взаимодействует с азотом, образуя твердое вещество, так называемый *цианамид кальция* $CaCN_2$ (структурная формула $Ca{=}N{-}C{\equiv}N$), и свободный углерод. Реакция идет по уравнению

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 72 \text{ ккал}$$

Для осуществления реакции пропускают струю азота через нагретый в одном каком-нибудь месте карбид кальция. В месте нагрева начинается связывание азота, сопровождающееся выделением большого количества тепла. Это тепло нагревает окружающую массу карбида, и процесс связывания азота идет до тех пор, пока весь карбид не соединится с азотом.

Полученный таким образом цианамид кальция представляет собой порошкообразное вещество, окрашенное в темно-серый цвет примесью угля. При действии на него нагретого до 110—115 °С водяного пара под давлением около 6 *атм* цианамид кальция легко разлагается с образованием аммиака и карбоната кальция:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3 + 18 \text{ ккал}$$

Первый завод для получения цианамида кальция мощностью 4 тыс. *т* в год был построен в 1906 г. в Италии. В 1921 г. мировое производство цианамида кальция достигло 500 тыс. *т* в год. Но затем строительство новых заводов почти прекратилось, так как преобладающее развитие получил другой метод технического полу-

чения аммиака — **синтез аммиака из водорода и азота***.

При обыкновенной температуре азот не соединяется с водородом. Но уже давно было известно, что если пропускать через смесь этих газов электрические искры, то образуется некоторое количество аммиака. Подробное изучение этой реакции показало, что пропускание искр вызывает не только образование аммиака, но и обратное разложение его на азот и водород. Таким образом, реакция между азотом и водородом обратима и приводит к состоянию равновесия:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

При высокой температуре, создаваемой электрическими искрами, равновесие сильно сдвинуто влево, вследствие чего количество получающегося аммиака очень мало. Все попытки увеличить его долгое время кончались неудачей. Только в начале нынешнего столетия после долгой и упорной работы удалось, наконец, найти условия, при которых выход аммиака становится достаточным для проведения процесса в заводском масштабе. Одним из главных условий успешного проведения процесса оказалось высокое давление. Действительно, из приведенного выше уравнения видно, что при образовании аммиака происходит уменьшение объема смеси азота с водородом; поэтому, согласно принципу Ле Шателье, увеличение давления должно благоприятствовать образованию аммиака, что и подтвердилось на опыте.

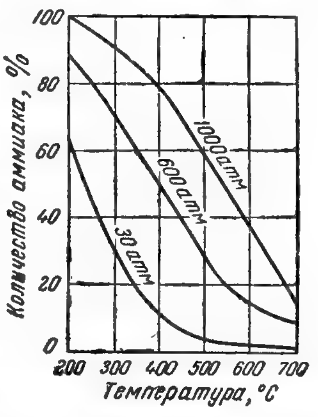


Рис. 85. Зависимость выхода аммиака от давления и температуры.

С другой стороны, выяснилось, что реакция соединения азота с водородом сопровождается выделением тепла:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ ккал}$$

Следовательно, чем выше температура, тем меньше будет получаться аммиака. Поэтому реакцию надо вести при возможно низкой температуре. Но при низких температурах скорость реакции настолько мала, что потребовалось бы слишком много времени для получения определенного количества аммиака. Ускорения процесса удалось добиться путем применения катализаторов. Из различных

* В настоящее время бóльшая часть производимого цианамида кальция используется непосредственно в качестве азотного удобрения, годного под многие культуры, главным образом на подзолистых почвах. Часть цианамида кальция перерабатывается на мочевину (см. стр. 419) и цианистые соединения. Цианамид кальция применяется также в качестве дефолианта (см. стр. 316).

металлов и их окислов наиболее подходящим катализатором оказалось металлическое железо (в виде губчатой массы) с незначительными добавками соединений алюминия и калия.

На практике реакцию ведут при температуре около 500 °С, компенсируя вызываемый этим сдвиг равновесия влево большим давлением. Рис. 85 наглядно показывает, как изменяются количества аммиака при равновесии в зависимости от температуры и давления. Рассматривая изображенные на рисунке кривые, нетрудно

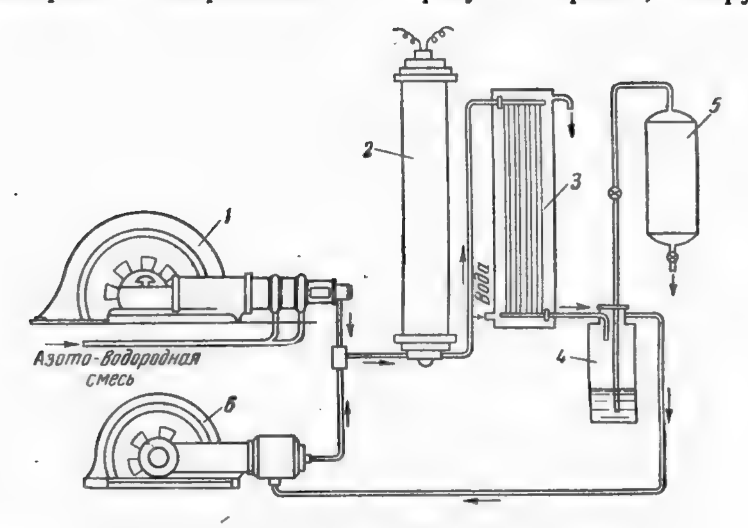


Рис. 86. Схема установки для синтеза аммиака:

1 — компрессор; 2 — колонна синтеза; 3 — холодильник; 4 — сепаратор; 5 — сборник жидкого аммиака; 6 — циркуляционный насос.

убедиться, что один и тот же выход аммиака может быть получен как при низкой, так и при более высокой температуре, если соответственно увеличить давление *.

В промышленности используются различные типы установок для синтеза аммиака, отличающиеся друг от друга способами приготовления азотно-водородной смеси, конструкцией аппаратуры, составом катализаторов, величиной применяемого давления и т. п.

Схема одной из заводских установок для синтеза аммиака изображена на рис. 86. Смесь, состоящая из 1 объема азота и 3 объемов водорода, сжимается при помощи компрессора *1* до 200—300 *атм* (в некоторых установках до 1000 *атм*) и, пройдя через фильтр для очистки газов (на схеме не показан), поступает в колонну синтеза *2*, содержащую катализатор, где и происходит реакция образования аммиака. Перед пуском всей системы в ход колонну синтеза нагревают изнутри током до 500—550 °С. Эта температура затем поддерживается сама собой за счет выделяющегося при реакции тепла. После прохождения над

* При давлении 4—5 тыс. *атм* синтез аммиака с выходом 100% происходит даже при отсутствии катализатора.

катализатором газы, содержащие уже до 20% аммиака, поступают в холодильник *3*, где газообразный аммиак вследствие высокого давления сжижается. Жидкий аммиак отделяется затем от непрореагировавших азота и водорода в сепараторе *4*. Из сепаратора аммиак периодически переводится в сборник низкого давления *5*, откуда его направляют в хранилище. Непрореагировавшие газы засасываются из сепаратора циркуляционным насосом *6*, смешиваются с новой порцией азото-водородной смеси, подаваемой компрессором *1*, и опять попадают в колонну синтеза *2*. Таким образом, в системе непрерывно циркулирует определенное количество азото-водородной смеси.

В настоящее время синтез аммиака является основным способом связывания атмосферного азота. Главное преимущество этого способа перед другими — сравнительная дешевизна производства.

132. Гидразин N_2H_4. Азотистоводородная кислота HN_3. Кроме аммиака, азот образует еще два соединения с водородом, не имеющие, однако, такого значения, как аммиак.

Гидразин N_2H_4 — бесцветная жидкость, кипящая при 113,6 °С, получается при действии гипохлорита натрия NaClO на концентрированный раствор аммиака.

Структурная формула гидразина:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!N-N\!<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

С водой гидразин дает прочное соединение $(N_2H_5)OH$, обладающее слабыми основными свойствами и образующее соли, подобные солям аммония, например хлористый гидразин N_2H_5Cl и др. Применяется гидразин как сильный восстановитель. В последние годы он нашел широкое применение в качестве составной части топлива реактивных двигателей.

Азотистоводородная кислота HN_3 может быть получена действием азотной кислоты HNO_3 на водный раствор гидразина; она представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, темп. кип. 36 °С.

Азотистоводородная кислота принадлежит к числу слабых кислот ($K = 3 \cdot 10^{-5}$). В водном растворе она диссоциирует на ионы $H^{\cdot}$ и N_3'. Соли ее — азиды, как и сама кислота, очень взрывчаты.

Азид свинца $Pb(N_3)_2$ применяется для снаряжения капсюлей-детонаторов.

133. Окислы азота. Азот образует с кислородом шесть окислов: закись азота N_2O, окись азота NO, двуокись азота NO_2, четырехокись азота N_2O_4, азотистый ангидрид N_2O_3 и азотный ангидрид N_2O_5. Все они могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

Закись азота N_2O. Закись азота получается при нагревании нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

При этой реакции один из атомов азота, входящих в состав нитрата аммония, теряет электроны, а другой — приобретает их, причем оба атома азота становятся положительно одновалентными:

$$\left|\begin{array}{l} \overset{-III}{N} - 4e^- = \overset{+I}{N} \\ \overset{+V}{N} + 4e^- = \overset{+I}{N} \end{array}\right.$$

Закись азота представляет собой бесцветный, не имеющий запаха газ, сгущающийся в жидкость при 0 °С под давлением 30 *атм*. Она довольно хорошо растворима в воде: при 0 °С 1 объем воды растворяет 1,3, а при 25 °С — 0,6 объема закиси азота. При растворении закиси азота в воде никакого соединения не образуется.

Закись азота — эндотермическое соединение, легко разлагающееся при нагревании на азот и кислород:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 19{,}5\ ккал$$

Поэтому она хорошо поддерживает горение. Тлеющая лучинка, опущенная в закись азота, вспыхивает в ней, как в чистом кислороде; фосфор, сера и другие вещества также энергично сгорают в закиси азота, освобождая азот.

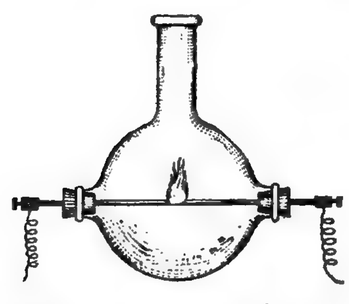


Рис. 87. Прибор для демонстрации горения азота в кислороде.

Вдыхание небольших количеств закиси азота приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда применяют в смеси с кислородом для наркоза при легких операциях. Большие количества закиси азота возбуждающе действуют на нервную систему; поэтому раньше ее называли «веселящим газом».

О к и с ь а з о т а NO. При обыкновенных условиях азот и кислород не вступают в реакцию друг с другом. Но при очень высокой температуре, например при пропускании электрических искр через воздух, азот может непосредственно соединяться с кислородом, давая окись азота. Поэтому окись азота всегда образуется в атмосфере при грозовых разрядах.

Образование окиси азота при электрическом разряде может быть иллюстрировано следующим опытом. В большую колбу (рис. 87) через боковые горла вставляют на пробках две толстые медные проволоки и соединяют их с полюсами большой индукционной катушки. При пропускании через катушку тока между концами проволок образуется непрерывная искра, а над ней появляется желтоватое пламя «горящего» в кислороде азота.

Реакция образования окиси азота из азота и кислорода обратима и сопровождается поглощением большого количества тепла:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43{,}2\ ккал$$

При низкой температуре равновесие этой реакции практически полностью сдвинуто влево, т. е. количество образующейся окиси азота ничтожно мало. С повышением температуры равновесие начинает смещаться вправо, но так медленно, что даже при 1000 °С

в смеси газов содержится всего лишь около 1% окиси азота. При понижении температуры окись азота снова разлагается на азот и кислород. Но если очень быстро охладить газовую смесь, то равновесие не успевает сразу сместиться, а потом уже не смещается вследствие крайне малой скорости реакции при низкой температуре, и, таким образом, в смеси остается почти то же количество окиси азота, которое образовалось при высокой температуре. О практическом использовании этой реакции см. § 136.

В лаборатории окись азота получают обычно взаимодействием разбавленной азотной кислоты с медью:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

или в ионной форме:

$$3Cu + 2NO_3' + 8H^{\cdot} = 3Cu^{\cdot\cdot} + 2NO + 4H_2O$$

Окись азота представляет собой бесцветный газ, очень трудно сжижаемый. Жидкая окись азота кипит при минус 151,8 °С и затвердевает при минус 163,7 °С. В воде она растворима лишь незначительно: 1 объем воды растворяет при 0 °С всего 0,07 объема окиси азота.

По химическим свойствам окись азота относится к числу безразличных окислов, так как не образует никакой кислоты.

Окись азота труднее других окислов азота отдает свой кислород. Поэтому в ней могут гореть лишь такие вещества, которые особенно энергично соединяются с кислородом, как, например, фосфор. Но зажженная свеча, лучинка, сера гаснут при внесении их в окись азота.

Наиболее характерным свойством окиси азота является ее способность легко, без всякого нагревания, соединяться с кислородом с образованием бурой двуокиси азота:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 27 \textit{ ккал}$$

Если, например, открыть цилиндр, наполненный окисью азота, то у отверстия его тотчас же появляется бурое облако двуокиси азота.

Д в у о к и с ь   а з о т а — бурый ядовитый газ, обладающий характерным запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (темп. кип. 20,7 °С), которая при охлаждении постепенно светлеет и при минус 11,2 °С замерзает, образуя бесцветную кристаллическую массу. Наоборот, при нагревании газообразной двуокиси азота ее окраска усиливается, а при 140 °С становится почти черной. Изменение окраски двуокиси азота при повышении температуры сопровождается и изменением плотности ее пара. При низкой температуре плотность пара приблизительно отвечает удвоенной формуле N_2O_4. С повышением температуры плотность пара уменьшается и при 140 °С в точности соответствует формуле NO_2. Отсюда следует, что

бесцветные кристаллы, существующие при минус 11,2 °С и ниже, состоят, вероятно, целиком из молекул N_2O_4 и могут быть названы четырехокисью азота. По мере нагревания бесцветная четырехокись азота постепенно диссоциирует с образованием молекул темно-бурой двуокиси азота NO_2; полная диссоциация происходит при 140 °С. Поэтому при температурах от минус 11,2 до 140 °С всегда имеется смесь молекул NO_2 и N_2O_4, находящихся в равновесии друг с другом:

$$\underset{\substack{100\% \\ \text{при } -11{,}2\ ^\circ\text{C}}}{N_2O_4} \rightleftarrows \underset{\substack{100\% \\ \text{при } +140\ ^\circ\text{C}}}{2NO_2} \quad -13{,}6\ \textit{ккал}$$

Выше 140 °С начинается диссоциация NO_2 на NO и кислород.

Двуокись азота — очень энергичный окислитель. Многие вещества могут гореть в двуокиси азота, отнимая от нее кислород. Сернистый ангидрид окисляется ею в серный ангидрид, на чем основан нитрозный метод получения серной кислоты (см. § 121).

Пары двуокиси азота довольно ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению.

При растворении в воде двуокись или, вернее, четырехокись азота вступает в реакцию с водой, образуя азотную и азотистую кислоты:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Но азотистая кислота очень нестойка и быстро разлагается на азотную кислоту, окись азота и воду:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Поэтому практически взаимодействие двуокиси (четырехокиси) азота с водой, особенно с теплой, идет по уравнению

$$3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

которое легко может быть получено сложением двух предыдущих уравнений, если предварительно первое из них умножить на три.

В присутствии воздуха образующаяся окись азота немедленно окисляется в двуокись азота, так что в этом случае NO_2 полностью переходит в азотную кислоту. Эта реакция имеет важное техническое значение и используется в современных способах получения азотной кислоты.

Если растворять двуокись (четырехокись) азота в щелочах, то образуется смесь солей азотной и азотистой кислот:

$$N_2O_4 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Приведенные выше реакции взаимодействия четырехокиси азота с водой и щелочами показывают, что в молекуле этого вещества

один атом азота имеет валентность +5, а другой — валентность +3. Поэтому четырехокись азота часто называют смешанным ангидридом азотистой и азотной кислот и изображают ее структурную формулу следующим образом:

$$\overset{O}{\underset{O}{}}\!\!>\overset{+V}{N}-O-\overset{+III}{N}=O$$

Если мы подсчитаем общее число валентных электронов у всех атомов в молекулах NO и NO_2, то найдем, что оно равно соответственно 11 (5 + 6) и 17 (5 + 2 · 6), т. е. выражается нечетными числами. Окись и двуокись азота относятся к ограниченному числу молекул с нечетным числом электронов. Такие молекулы ведут себя в химическом отношении, как свободные атомы, тоже имеющие неспаренные электроны. Молекулы с неспаренными электронами называются **свободными радикалами**.

Азотистый ангидрид N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость, кипящую при 3,5 °С и разлагающуюся при этом на окись и двуокись азота. Смесь равных объемов окиси и двуокиси азота при охлаждении вновь образует азотистый ангидрид:

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$$

Азотистому ангидриду соответствует азотистая кислота.

Азотный ангидрид N_2O_5 — твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 32,3 °С. Он может быть получен действием фосфорного ангидрида на азотную кислоту:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Азотный ангидрид является очень сильным окислителем. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде азотный ангидрид легко растворяется с образованием азотной кислоты.

134. Азотистая кислота HNO_2. Если нагревать калиевую или натриевую селитру, то они теряют часть своего кислорода и переходят в соли азотистой кислоты HNO_2. Разложение идет легче в присутствии свинца, связывающего выделяющийся кислород:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

Соли азотистой кислоты — **нитриты** — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (за исключением серебряной соли). Нитрит натрия $NaNO_2$ широко применяется при производстве различных красителей.

При действии на раствор какого-нибудь нитрита разбавленной серной кислотой получается свободная азотистая кислота:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

Она принадлежит к числу слабых кислот ($K = 5 \cdot 10^{-4}$) и известна только в сильно разбавленных водных растворах. При концентрировании раствора или при его нагревании азотистая кислота распадается с выделением окиси и двуокиси азота:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

Азотистая кислота — сильный окислитель, но в то же время при действии других, более энергичных окислителей сама может окисляться в азотную кислоту.

135. **Азотная кислота.** Чистая азотная кислота — бесцветная жидкость плотностью 1,50 *г/см³*, кипящая при 83,8 °С, а при минус 42 °С застывающая в прозрачную кристаллическую массу. На воздухе она, подобно концентрированной соляной кислоте, «дымит», так как пары ее образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана.

С водой азотная кислота смешивается в любом отношении, причем 68%-ный раствор кипит при 120,5 °С и перегоняется без изменения. Такой состав имеет обыкновенная продажная азотная кислота плотностью 1,4 *г/см³*. Концентрированная кислота, содержащая 96—98% HNO_3 и окрашенная растворенной в ней двуокисью азота в красно-бурый цвет, известна под названием д ы м я щ е й азотной кислоты.

Азотная кислота не отличается особенной химической прочностью. Уже под влиянием света она постепенно разлагается на воду, кислород и двуокись азота:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет разложение. Поэтому получаемая из селитры азотная кислота всегда бывает окрашена двуокисью азота в желтоватый цвет. Чтобы избежать разложения, перегонку ведут под уменьшенным давлением, под которым азотная кислота закипает при температуре, близкой к 20 °С.

Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот; в разбавленных растворах она сполна распадается на ионы $H^{\cdot}$ и NO_3'.

Самым характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность. *Азотная кислота — один из энергичнейших окислителей.* Многие металлоиды легко окисляются ею, превращаясь в соответствующие кислоты. Так, например, сера при кипячении с азотной кислотой постепенно окисляется в серную кислоту, фосфор — в фосфорную и т. д. Тлеющий уголек, погруженный в концентрированную азотную кислоту, не только не гаснет, но ярко разгорается, разлагая кислоту с образованием красно-бурой двуокиси азота.

Иногда при окислении выделяется так много тепла, что окисляющееся вещество загорается само собой, без предварительного подогревания.

Нальем, например, в фарфоровую чашку немного дымящей азотной кислоты, поставим чашку на дно широкого стакана и, набрав в пипетку скипидара, будем по каплям пускать его в чашку с кислотой. Каждая капля, попадая в кислоту, воспламеняется и сгорает, образуя большое пламя и облако копоти (рис. 88). Нагретые древесные опилки также загораются от капли дымящей азотной кислоты. Азотная кислота действует почти на все металлы, за исключением золота, платины и некоторых редких металлов, превращая их в азотнокислые соли. Так как последние растворимы в воде, то азотной кислотой постоянно пользуются на практике для растворения металлов, особенно таких, как медь, серебро, свинец, на которые другие кислоты не действуют или действуют очень медленно.



Рис. 88. Воспламенение скипидара в азотной кислоте.

Замечательно, что, как нашел еще Ломоносов, некоторые металлы (железо, алюминий и др.), легко растворяющиеся в разбавленной азотной кислоте, не растворяются в холодной концентрированной азотной кислоте. По-видимому, это происходит вследствие образования на их поверхности тонкого, очень плотного слоя окисла, защищающего металл от дальнейшего действия кислоты. Такие металлы после обработки их концентрированной азотной кислотой становятся «пассивными», т. е. утрачивают способность растворяться также и в разбавленных кислотах.

Окислительные свойства азотной кислоты обусловливаются неустойчивостью ее молекул и присутствием в них азота в его высшем состоянии окисления, отвечающем положительной валентности, равной пяти. Производя окисление, азотная кислота последовательно восстанавливается:

$$\overset{+V}{H}NO_3 \rightarrow \overset{+IV}{N}O_2 \rightarrow \overset{+III}{H}NO_2 \rightarrow \overset{+II}{N}O \rightarrow \overset{+I}{N}_2O \rightarrow \overset{0}{N}_2 \rightarrow \overset{-III}{N}H_3$$

Степень ее восстановления зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Чем более кислота разбавлена, тем сильнее она восстанавливается. Концентрированная азотная кислота всегда восстанавливается до NO_2. Разбавленная азотная кислота восстанавливается обычно до NO или при действии более активных металлов, как, например, железо, цинк, магний, — до

закиси азота N_2O. Если же кислота очень разбавлена, то главным продуктом восстановления является аммиак, образующий с избытком кислоты аммонийную соль NH_4NO_3.

Для иллюстрации приведем схемы нескольких реакций окисления при помощи азотной кислоты:

$$1)\ Pb + \underset{\text{конц.}}{HNO_3} \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$

$$2)\ Cu + \underset{\text{разбавл.}}{HNO_3} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

$$3)\ Mg + \underset{\text{разбавл.}}{HNO_3} \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$$

$$4)\ Zn + \underset{\substack{\text{очень}\\ \text{разбавл.}}}{HNO_3} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

Учащемуся рекомендуется самому составить полные уравнения этих реакций.

Следует отметить, что *при действии разбавленной азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется.*

При окислении металлоидов азотная кислота обычно восстанавливается до окиси азота. Например:

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$$

Приведенные выше схемы иллюстрируют наиболее типичные случаи окислительного действия азотной кислоты. Вообще же необходимо заметить, что все реакции окисления, идущие с участием азотной кислоты, протекают очень сложно вследствие одновременного образования различных продуктов восстановления и до сих пор не могут считаться вполне выясненными.

Смесь, состоящая из 1 объема азотной и 3 объемов соляной кислоты, называется **ц а р с к о й в о д к о й**. Царская водка растворяет некоторые металлы, не растворяющиеся в азотной кислоте, в том числе и «царя металлов» — золото. Действие ее объясняется тем, что азотная кислота окисляет соляную кислоту с выделением свободного хлора и образованием *хлористого нитрозила* NOCl:

$$H\overset{+V}{N}O_3 + 3HCl = Cl_2 + 2H_2O + \overset{+III}{N}OCl$$

Хлористый нитрозил является промежуточным продуктом реакции и разлагается на окись азота и хлор:

$$2NOCl = 2NO + Cl_2$$

Выделяющийся хлор соединяется с металлами, образуя хлориды металлов, поэтому при растворении металлов в царской водке получаются соли соляной, а не азотной кислоты:

$$Au + 3HCl + HNO_3 = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

На многие органические вещества азотная кислота действует таким образом, что один или несколько атомов водорода в молекуле органического соединения замещаются нитрогруппами $—NO_2$. Этот процесс, получивший название нитрования, играет весьма важную роль в органической химии.

При действии на азотную кислоту фосфорного ангидрида последний отнимает от азотной кислоты элементы воды, в результате чего образуются азотной ангидрид и метафосфорная кислота (см. уравнение на стр. 379).

Азотная кислота является одним из важнейших соединений азота: в больших количествах она расходуется в производстве азотных удобрений и органических красителей; применяется как окислитель во многих химических процессах, используется в производстве серной кислоты по нитрозному способу, служит для растворения металлов, для получения нитратов, применяется для изготовления целлюлозных лаков, кинопленки и в ряде других химических производств. Азотная кислота идет также на изготовление бездымного пороха и взрывчатых веществ, необходимых для обороны страны и широко используемых в горнорудном деле и при различных земляных работах (строительство каналов, плотин и т. п.).

136. Техническое получение азотной кислоты. Получение азотной кислоты осуществляется тремя способами, которые мы опишем в том порядке, в каком они начали применяться в промышленности.

1. Получение азотной кислоты из селитры. Наиболее старый способ получения азотной кислоты, которым пользовались уже в середине семнадцатого века, заключается в нагревании натриевой селитры с концентрированной серной кислотой:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Выделяющиеся при нагревании пары азотной кислоты направляются в охлаждаемый водой приемник, где они сгущаются в жидкость. При слабом нагревании и избытке серной кислоты реакция идет с образованием кислой соли. Если же взять достаточное количество селитры и нагревать сильнее, то получается нормальная соль:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Однако при этом происходит значительная потеря азотной кислоты вследствие ее разложения. Поэтому процесс ведут таким образом, чтобы реакция протекала по первому уравнению.

До начала текущего столетия описанный способ получения азотной кислоты был единственным применяемым в промышленности. Затем он был почти полностью вытеснен другими способами, основанными на фиксации атмосферного азота.

2. Получение азотной кислоты из воздуха дуговым методом. В основе этого метода, впервые технически осуществленного в Норвегии в 1905 г., лежит описанная

в § 133 реакция непосредственного соединения азота с кислородом. Необходимая для этой реакции высокая температура получается при помощи электрической дуги, питаемой мощным источником электрического тока. Если пламя электрической дуги поместить между двумя полюсами сильного электромагнита (рис. 89), то оно принимает форму плоского диска, вследствие чего поверхность пламени сильно увеличивается. Этот огненный диск, достигающий 3 *м* в диаметре, образуется в сложенной из огнеупорных кирпичей специальной печи, температура в которой достигает 3000—3500 °С. Стенки печи пронизаны каналами, через которые в печь вдувается воздух. Приходя в соприкосновение с пламенем электрической дуги, воздух сильно нагревается, и в нем образуется некоторое количество окиси азота.

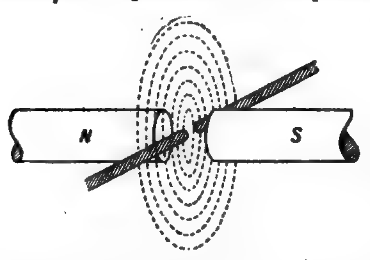


Рис. 89. Электрическая дуга в магнитном поле.

Выходящие из печи газы, содержащие 2—3% окиси азота, быстро охлаждают до 1000—1100 °С, чтобы образовавшаяся окись азота не могла разложиться обратно на азот и кислород. В процессе дальнейшего охлаждения газовой смеси окись азота присоединяет кислород, переходя в двуокись азота, которая поглощается водой и превращается в азотную кислоту.

Получение азотной кислоты описанным методом связано с затратой большого количества электрической энергии. Наибольшее развитие этот метод получил в Норвегии, располагающей значительными ресурсами дешевой электроэнергии. К 1925 г. мировое производство азотных соединений, получаемых по дуговому методу, достигло 42 000 *т* в год в пересчете на азот. Однако в последнее время дуговой метод применяется в сравнительно небольших масштабах, так как оказалось экономически выгоднее получать азотную кислоту новым методом — окислением синтетического аммиака.

3. Получение азотной кислоты окислением аммиака. Наиболее важным из современных способов получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха. При описании свойств аммиака было указано (см. стр. 365), что он горит в кислороде, причем продуктами реакции являются вода и свободный азот. Но в присутствии катализаторов окисление аммиака может протекать иначе. Если, например, пропускать смесь аммиака с воздухом сквозь накаленную сетку из платиновой проволоки, служащей катализатором, то при 750 °С и определенном составе смеси происходит почти количественное превращение аммиака в окись азота:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 216{,}7 \text{ ккал}$$

Образовавшаяся окись азота легко переходит в двуокись азота, которая с водой дает азотную кислоту.

Возможность каталитического окисления аммиака в азотную кислоту была известна давно, но только в начале двадцатого века удалось использовать этот процесс для заводского получения азотной кислоты. В первых аппаратах для окисления аммиака в качестве катализатора использовалась платина. В настоящее время применяют преимущественно сплав платины с родием, содержащий 5—10% родия. Выход окиси азота составляет 96—98%.

На рис. 90 представлена схема заводской установки для окисления аммиака при атмосферном давлении. Освобожденный фильтрованием от механических примесей воздух подается вентилятором *1* в теплообменник *2*, где он нагревается выходящими из контактного аппарата газами примерно до 300°С, и затем поступает в смеситель *3*. Сюда же вентилятором *4* подается газообразный аммиак. Из смесителя аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10—11% аммиака, поступает в контактный аппарат *5*, состоящий из двух полых конусов, соединенных основаниями. В широкой части аппарата закреплены горизонтально несколько сеток из тонких платино-родиевых нитей, служащих катализатором. В контактном аппарате происходит окисление аммиака в окись азота. Выходящая из контактного аппарата горячая смесь направляется в теплообменник. Здесь горячие газы охлаждаются до 500—550 °С, после чего их пропускают последовательно через паровой котел (для использования тепла), особые холодильники и, наконец, поглотительные башни, где в основном и происходит окисление окиси азота в двуокись и образование азотной кислоты.

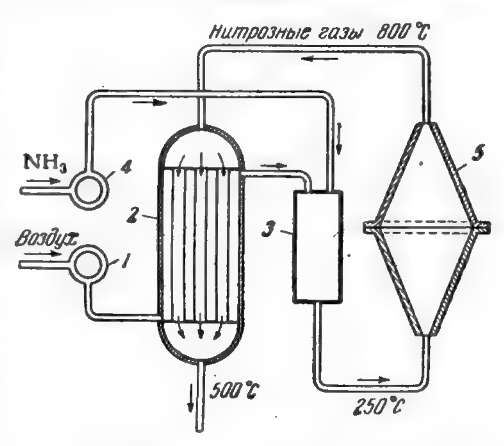


Рис. 90. Схема установки для окисления аммиака:

1 и *4* — вентиляторы; *2* — теплообменник; *3* — смеситель; *5* — контактный аппарат.

Получаемая окислением аммиака кислота обычно содержит 50—55% HNO_3. Превращение ее в более концентрированную кислоту достигается путем перегонки с серной кислотой, которая служит удерживающим воду средством. Кроме того, в последнее время разработан способ получения концентрированной азотной кислоты взаимодействием жидкой двуокиси азота с водой (или с разбавленной азотной кислотой) в присутствии кислорода под давлением 50 *атм* при температуре 75 °С. Реакция протекает по суммарному уравнению

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3 + 14,2\ ккал$$

По этому способу, называемому «прямым синтезом», получают сразу 98%-ную азотную кислоту.

В настоящее время бо́льшая часть азотной кислоты, вырабатываемой в огромных количествах, получается окислением аммиака. А так как главная масса аммиака получается путем синтеза из элементов, то в конечном счете этот способ, как и предыдущий, основан на фиксации атмосферного азота.

137. Соли азотной кислоты. Соли азотной кислоты носят общее название азотнокислых солей или нитратов. Их получают обычно действием азотной кислоты на соответствующие металлы или окислы металлов.

Нитраты хорошо растворяются в воде. При нагревании в сухом виде все нитраты разлагаются с выделением кислорода. При этом нитраты наиболее активных металлов отщепляют только часть кислорода, переходя в нитриты — соли азотистой кислоты:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$$

Нитраты же большинства остальных металлов распадаются на окись металла, кислород и двуокись азота. Например:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Легко отщепляя кислород, нитраты при высокой температуре являются энергичными окислителями. Напротив, их водные растворы почти не имеют окислительных свойств.

Наиболее важное значение имеют нитраты натрия, калия, аммония и кальция, которые на практике носят общее название селитр.

Нитрат натрия $NaNO_3$, или натриевая селитра, иногда называемая также чилийской селитрой, встречается в большом количестве в природе только в одном месте земного шара — в республике Чили, по имени которой она и получила свое название.

Нитрат калия KNO_3, или калийная селитра, в небольших количествах также встречается в природе, но главным образом получается искусственно путем обменной реакции между нитратом натрия и хлоридом калия.

Нитрат калия применяется при изготовлении черного пороха, который представляет собой особым образом обработанную смесь селитры с серой и углем. Обычно он содержит 75% селитры, 10% серы и 15% угля.

Горение пороха является сложным процессом, выражаемым рядом реакций. Образующиеся при горении газы, из которых главными являются азот, двуокись углерода и окись углерода, занимают объем, который приблизительно в 2000 раз больше объема сгоревшего пороха, чем и объясняется взрывная сила

последнего. Кроме газообразных веществ, при горении пороха получаются также и твердые вещества: углекислый и сернокислый калий, сернистый калий и др., дающие дым и оставляющие нагар в стволе оружия. При действии влаги воздуха сернистый калий частично разлагается с выделением сероводорода. Поэтому при употреблении черного пороха из дула ружья после выстрела всегда пахнет сероводородом.

Нитрат натрия для изготовления пороха не применяют, так как он очень гигроскопичен.

Нитрат аммония NH_4NO_3, или аммиачная селитра, получается нейтрализацией азотной кислоты аммиаком. Используется в качестве удобрения. С различными горючими веществами нитрат аммония образует взрывчатые смеси, носящие название аммоналов и применяемые для промышленных взрывных работ.

Нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$, или кальциевая селитра, с начала нынешнего столетия приготовляется в больших количествах нейтрализацией азотной кислоты известью; применяется как удобрение.

138. Круговорот азота в природе. Агрохимия. При гниении органических веществ значительная часть содержащегося в них азота превращается в аммиак, который под влиянием живущих в почве нитрифицирующих бактерий окисляется затем в азотную кислоту. Последняя, вступая в реакцию с находящимися в почве солями угольной кислоты, например с углекислым кальцием $CaCO_3$, образует селитру:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Некоторая же часть органического азота всегда выделяется при гниении в свободном виде в атмосферу. Свободный азот выделяется также при горении органических веществ, при сжигании дров, каменного угля, торфа и т. д. Кроме того, существуют бактерии, которые при недостаточном доступе кислорода могут отнимать кислород от солей азотной кислоты, разрушая их с выделением свободного азота. Деятельность этих денитрифицирующих бактерий приводит к тому, что часть связанного азота из доступной для зеленых растений формы (нитраты) переходит в недоступную (свободный азот). Таким образом, далеко не весь азот, входивший в состав погибших растений, возвращается обратно в почву; часть его постоянно выделяется в свободном виде и, следовательно, теряется для растений.

Непрерывная убыль минеральных азотных соединений давно должна была бы привести к полному прекращению жизни на земле, если бы не существовали в природе процессы, возмещающие потери азота. К числу таких процессов относятся прежде всего происходящие в атмосфере электрические разряды, при которых всегда образуется некоторое количество окислов азота; последние с водой дают

азотную кислоту, превращающуюся в почве в селитры. Другим источником пополнения азотных соединений почвы является жизнедеятельность так называемых азотобактерий, способных усваивать атмосферный азот. Некоторые из этих бактерий поселяются на корнях растений из семейства бобовых, вызывая образование характерных вздутий — «клубеньков», почему они и получили название клубеньковых бактерий (рис. 91). Усваивая атмосферный азот, клубеньковые бактерии перерабатывают его в азотные соединения, а растения в свою очередь превращают последние в белки и другие сложные вещества.

Рис. 91. Клубеньковые бактерии на корнях бобового растения.



Рис. 92. Схема круговорота азота в природе.

Таким образом, в природе совершается непрерывный круговорот азота (рис. 92).

Несмотря на замкнутость азотного цикла для получения высоких урожаев необходимо вносить в почву химические соединения, содержащие в своем составе азот. Изучение вопросов питания растений и повышения урожайности последних путем применения удобрений является предметом специальной отрасли химии, получившей название агрохимии. Большой вклад в развитие этой науки внесен французским ученым Буссенго (1862—1887), немецким химиком Либихом (1803—1873) и русским ученым Прянишниковым *.

* Прянишников Дмитрий Николаевич (1865—1948) основоположник и руководитель советской школы агрохимиков. Автор многочисленных научных трудов, в том числе по вопросам азотного питания растений.

ФОСФОР (Phosphorus); ат. вес 30,9738

139. Фосфор в природе. Получение и свойства фосфора. Фосфор принадлежит к числу довольно распространенных элементов; содержание его в земной коре составляет около 0,12 вес. %. Вследствие легкой окисляемости фосфор в свободном состоянии в природе не встречается.

Из соединений фосфора самым важным является кальциевая соль фосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$, которая в виде минерала ф о с ф о р и т а образует местами большие залежи. В СССР богатейшие месторождения фосфоритов находятся в Южном Казахстане в горах Кара-Тау. Часто встречается также минерал а п а т и т, содержащий, кроме $Ca_3(PO_4)_2$, еще CaF_2 или $CaCl_2$. Огромные залежи апатита были открыты в двадцатых годах этого столетия на Кольском полуострове. Это месторождение по своим запасам самое большое в мире.

Фосфор, как и азот, является элементом, безусловно необходимым для всех живых существ, так как он входит в состав различных белковых веществ как растительного, так и животного происхождения. В растениях фосфор содержится главным образом в белках семян, в животных организмах — в белках молока, крови, мозговой и нервной тканей. Кроме того, большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в виде фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$. При сжигании костей все органические вещества сгорают, и остающаяся зола состоит главным образом из фосфата кальция.

Свободный фосфор был впервые выделен из мочи еще в семнадцатом веке алхимиком Брандом. В настоящее время фосфор получают из фосфата кальция. Для этого фосфат кальция смешивают с песком и углем и накаливают без доступа воздуха в особых печах с помощью электрического тока.

Чтобы понять происходящую реакцию, нужно представить фосфат кальция как соединение окиси кальция с фосфорным ангидридом ($3CaO \cdot P_2O_5$); песок же, как известно, представляет собой двуокись кремния, или кремневый ангидрид SiO_2. При высокой температуре кремневый ангидрид вытесняет фосфорный ангидрид и, соединяясь с окисью кальция, образует кальциевую соль кремневой кислоты $CaSiO_3$, а фосфорный ангидрид восстанавливается углем до свободного фосфора:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Складывая оба уравнения, получаем:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Выделяющийся фосфор превращается в пары, которые сгущаются в приемнике под водой.

Фосфор образует несколько аллотропических видоизменений.

Белый фосфор получается при быстром охлаждении паров фосфора. Это — твердое кристаллическое вещество, плотностью 1,82 *г/см³*. В чистом виде белый фосфор совершенно бесцветен и прозрачен; продажный же продукт обычно окрашен в желтоватый цвет и по внешнему виду очень похож на воск. На холоду белый фосфор хрупок, но при температуре выше 15 °С становится мягким и легко режется ножом. Белый фосфор плавится при 44,1 °С, а при 275 °С начинает кипеть. Молекула фосфора в парах при температурах ниже 800 °С состоит из четырех атомов (P_4). На воздухе белый фосфор очень быстро окисляется и при этом светится в темноте. Отсюда произошло название «фосфор», которое в переводе на русский язык значит «светоносный». Уже при слабом нагревании, для чего достаточно простого трения, фосфор загорается и сгорает, выделяя большое количество тепла. Фосфор может и сам собой воспламениться на воздухе вследствие выделения тепла при окислении. Чтобы защитить белый фосфор от окисления, его сохраняют под водой. В воде белый фосфор нерастворим; хорошо растворяется в сероуглероде.

Белый фосфор — сильный яд, даже в малых дозах действующий смертельно.

Если белый фосфор долго нагревать без доступа воздуха при 250—300 °С, то он превращается в другое видоизменение фосфора, имеющее красно-фиолетовый цвет и называемое красным фосфором. Такое же превращение происходит, но только очень медленно, под действием света.

Красный фосфор по своим свойствам резко отличается от белого: он очень медленно окисляется на воздухе, не светится в темноте, загорается только при 260 °С, не растворяется в сероуглероде и неядовит. Плотность красного фосфора равна 2,20 *г/см³*. При сильном нагревании красный фосфор, не плавясь, превращается в пары, при охлаждении которых получается белый фосфор *.

Черный фосфор образуется из красного при нагревании его до 350 °С под давлением в несколько сот атмосфер. По виду он очень похож на графит, жирен на ощупь, хорошо проводит электрический ток и значительно тяжелее других видоизменений фосфора. Плотность черного фосфора 2,70 *г/см³*, температура воспламенения 490 °С.

Применение фосфора весьма разнообразно. Большое количество его расходуется на производство спичек.

В настоящее время спички являются столь необходимым предметом в нашей жизни, что трудно себе представить, как могли люди обходиться без них. Между тем спички существуют только немногим более 150 лет.

---

* Красный фосфор, по-видимому, не является вполне однородным веществом, а содержит несколько еще недостаточно изученных модификаций фосфора.

Первые спички, появившиеся в 1805 г., представляли собой деревянные палочки, один конец которых был покрыт смесью бертолетовой соли с сахаром и гумиарабиком. Зажигались такие спички путем смачивания их головок концентрированной серной кислотой. Для этого палочки погружали в маленький пузырек, содержавший асбест, пропитанный серной кислотой.

Изобретение фосфорных спичек, зажигающихся при трении, относится к тридцатым годам прошлого века. Головки спичек состояли из серы, которая покрывалась смесью белого фосфора с некоторыми богатыми кислородом веществами (суриком Pb_3O_4 или двуокисью марганца MnO_2), связанными вместе клеем. Такие спички назывались с е р н ы м и и в России были в употреблении до конца девятнадцатого века. Они легко воспламенялись при трении о любую поверхность, что хотя и представляло известное удобство, но делало серные спички очень огнеопасными. Кроме того, вследствие ядовитости белого фосфора производство их причиняло большой вред здоровью рабочих спичечных фабрик. Нередко также бывали случаи отравления спичками. В настоящее время почти во всех странах выработка серных спичек прекращена ввиду замены их так называемыми б е з о п а с н ы м и спичками. Эти спички впервые начали изготовлять в Швеции, почему их иногда называют шведскими.

При изготовлении безопасных спичек применяется исключительно красный фосфор, причем он содержится не в головке спички, а в той массе, которая наносится сбоку на спичечную коробку. Головка же спички состоит из смеси горючих веществ с бертолетовой солью и соединениями, катализирующими распад этой соли (MnO_2, Fe_2O_3 и др.). Смесь легко воспламеняется, если потереть ее о боковую поверхность спичечной коробки, покрытой фосфорной массой.

Кроме спичечного производства, фосфор применяется в военном деле. Так как при горении фосфора образуется густой белый дым, то белым фосфором снаряжают боеприпасы (артиллерийские снаряды, авиабомбы и др.), предназначенные для образования так называемых «дымовых завес». Большое количество фосфора идет на производство разных фосфорорганических препаратов, к числу которых относятся весьма эффективные средства уничтожения насекомых-вредителей.

Свободный фосфор чрезвычайно активен. Он непосредственно соединяется со многими простыми веществами с выделением большого количества тепла. Легче всего соединяется фосфор с кислородом, затем с галогенами, серой и со многими металлами, причем в последнем случае образуются фосфиды, аналогичные нитридам, например: Ca_3P_2, Mg_3P_2 и др. Все эти свойства особенно резко проявляются у белого фосфора; красный фосфор реагирует менее энергично, черный вообще очень трудно вступает в химические взаимодействия.

140. Соединения фосфора с водородом и галогенами. С водородом фосфор образует три соединения: PH_3 — газообразный фосфористый водород, P_2H_4 — жидкий фосфористый водород и $P_{12}H_6$ — твердый фосфористый водород.

Г а з о о б р а з н ы й ф о с ф о р и с т ы й в о д о р о д, или *фосфин,* PH_3 можно получить кипячением белого фосфора с раствором едкого кали или, проще, действием соляной кислоты на фосфид кальция Ca_3P_2:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3$$

Газообразный фосфористый водород — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовитый. Одновременно с газообразным фосфористым водородом при реакции иногда образуется немного жидкого фосфористого водорода, пары которого сами собой воспламеняются на воздухе. Присутствием P_2H_4 объясняются вспышки, происходящие иногда при получении фосфористого водорода.

При горении фосфористого водорода образуется фосфорный ангидрид и вода:

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

Подобно аммиаку, фосфористый водород соединяется с галогеноводородными кислотами (но не с кислородными), образуя соли, в которых роль металла играет группа PH_4, называемая фосфонием, например *хлористый фосфоний* PH_4Cl. Соли фосфония — очень непрочные соединения; при соприкосновении с водой они разлагаются на галогеноводород и фосфористый водород.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества тепла. Практическое значение имеют главным образом соединения фосфора с хлором.

Треххлористый фосфор PCl_3 получается при пропускании хлора над расплавленным фосфором. Он представляет собой жидкость, кипящую при 76 °C.

При действии воды треххлористый фосфор полностью гидролизуется с образованием хлористого водорода и фосфористой кислоты:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

При пропускании хлора в треххлористый фосфор получается *пятихлористый фосфор* PCl_5 в виде твердого белого вещества, которое тоже разлагается водой с образованием хлористого водорода и фосфорной кислоты. Аналогичные соединения фосфор образует с бромом, иодом и фтором; однако для иода соединение состава PJ_5 неизвестно.

Треххлористый и пятихлористый фосфор имеют обширное применение при синтезах различных органических веществ.

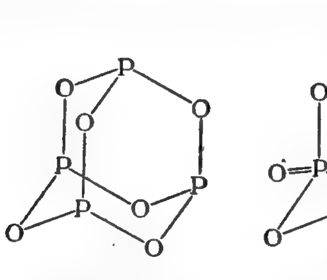
141. Окислы и кислоты фосфора. Фосфор образует три соединения с кислородом: P_2O_3 — фосфористый ангидрид, P_2O_5 — фосфорный ангидрид и четырехокись фосфора P_2O_4.

Фосфористый ангидрид P_2O_3 получается при медленном окислении фосфора или в том случае, когда фосфор сгорает при недостаточном доступе кислорода. Это белое кристаллическое вещество, плавящееся при 23,8 °C и кипящее при 173,7 °C. Молекулярный вес его при низких температурах соответствует формуле P_4O_6. При действии холодной воды фосфористый ангидрид медленно соединяется с ней, образуя *фосфористую кислоту* H_3PO_3. Как фосфористый ангидрид, так и фосфористая кислота обладают сильными восстановительными свойствами.

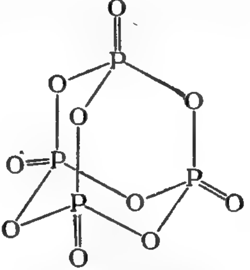
Фосфорный ангидрид P_2O_5 образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде в виде белой объемистой снегообразной массы, плавящейся при 565,6 °С. Плотность его пара соответствует формуле P_4O_{10}.

Фосфорный ангидрид жадно соединяется с водой и потому применяется как хорошее водоотнимающее средство. Он может даже отнимать элементы воды от других соединений, например от серной и азотной кислот. На воздухе фосфорный ангидрид, притягивая влагу, быстро расплывается, превращаясь в липкую массу метафосфорной кислоты.

Строение молекул фосфористого и фосфорного ангидридов может быть выражено следующими структурными формулами:



Фосфористый ангидрид



Фосфорный ангидрид

Четырехокись фосфора P_2O_4 представляет собой бесцветные блестящие кристаллы. Этот окисел, подобно N_2O_4, можно рассматривать как смешанный ангидрид. При растворении его в воде образуются эквимолекулярные количества фосфорной и фосфористой кислот:

$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$$

Фосфорные кислоты. Фосфорный ангидрид в зависимости от температуры может присоединять различное количество воды, образуя мета-, пиро- и ортофосфорную кислоты:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \text{ (метафосфорная кислота)}$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \text{ (пирофосфорная кислота)}$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \text{ (ортофосфорная кислота)}$$

При растворении фосфорного ангидрида в холодной воде образуется *метафосфорная кислота*, простейшая формула которой HPO_3; действительный же состав ее молекул выражается формулой $(HPO_3)_x$, где $x = 3, 4, 5, 6$ и т. д. При выпаривании раствора метафосфорная кислота выделяется в виде стекловидной массы, легко растворимой в воде.

Метафосфорная кислота очень ядовита. Соли метафосфорной кислоты применяют для смягчения воды.

Если кипятить раствор метафосфорной кислоты, то происходит присоединение к ней молекул воды и образуется трехосновная ортофосфорная кислота H_3PO_4:

$$(HPO_3)_x + xH_2O = xH_3PO_4$$

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при 42,35 °С. В воде она растворяется очень хорошо.

Ортофосфорная кислота неядовита.

При нагревании ортофосфорной кислоты до 215 °С из каждых двух ее молекул отщепляется одна молекула воды и получается четырехосновная *пирофосфорная кислота* в виде растворимой в воде стекловидной массы:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$$

Из трех названных кислот наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота, которую обычно и имеют в виду, когда говорят о фосфорной кислоте.

Ортофосфорная кислота может быть получена не только кипячением раствора метафосфорной кислоты, но и окислением красного фосфора азотной кислотой:

$$3\overset{0}{P} + 5H\overset{+V}{N}O_3 + 2H_2O = 3H_3\overset{+V}{P}O_4 + 5\overset{+II}{N}O$$

Для технических целей ортофосфорную кислоту получают преимущественно действием серной кислоты на фосфат кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = \downarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Образующийся сульфат кальция почти нерастворим в воде, поэтому раствор фосфорной кислоты легко может быть отделен от него и сгущен выпариванием.

Фосфорная кислота является кислотой средней силы. Ее первичная константа диссоциации равна $7{,}5 \cdot 10^{-3}$. В водном растворе фосфорная кислота диссоциирует преимущественно на ионы $H^{\cdot}$ и H_2PO_4'.

Как кислота трехосновная, ортофосфорная кислота образует три ряда солей: нормальные соли, кислые соли с одним атомом водорода в кислотном остатке и кислые соли с двумя атомами водорода в кислотном остатке. Нормальные соли фосфорной кислоты называются ф о с ф а т а м и, кислые — г и д р о ф о с ф а т а м и:

Na_3PO_4; $Ca_3(PO_4)_2$ — нормальные, или третичные, фосфаты

Na_2HPO_4; $Ca_2(HPO_4)_2$ — вторичные фосфаты, или гидрофосфаты

NaH_2PO_4; $Ca(H_2PO_4)_2$ — первичные фосфаты, или дигидрофосфаты

Все первичные фосфаты растворимы в воде; из вторичных же и третичных растворимы лишь фосфаты натрия, калия и аммония.

Соли фосфорной кислоты имеют особенно большое значение для сельского хозяйства. Как уже упоминалось, фосфор входит в состав белковых веществ, содержащихся в растениях. Поэтому он является для растения столь же необходимым элементом, как и азот. Если, однако, запасы азота в почве частично пополняются путем фиксации азота воздуха микроорганизмами, то для фосфора нет других источников восстановления его запасов, кроме удобрений.

142. Минеральные удобрения. Как уже указывалось выше, для повышения урожайности сельскохозяйственных культур огромное значение имеет внесение в почву элементов, необходимых для роста и развития растений. Эти элементы вносятся в почву в виде о р г а н и ч е с к и х (навоз, торф и др.) и м и н е р а л ь н ы х (продукты химической переработки минерального сырья) у д о б р е н и й. Производство последних является одной из важнейших отраслей химической промышленности, тесно связанной с производством серной кислоты и связанного азота.

Вырабатываемые химической промышленностью минеральные удобрения подразделяются на:

а) фосфорные (главным образом простой и двойной суперфосфаты и преципитат);

б) азотные (сульфат аммония, аммиачная селитра, кальциевая и натриевая селитры, другие виды твердых и жидких удобрений);

в) калийные (хлористый калий и смешанные калийные соли);

г) борные, магниевые и марганцевые (соединения и соли, содержащие эти элементы).

Природные соединения фосфора — фосфориты и апатиты — содержат фосфор в виде нерастворимого третичного фосфата $Ca_3(PO_4)_2$, который плохо усваивается растениями. Для получения легко усваиваемых удобрений фосфориты подвергают химической переработке, заключающейся в превращении нормальной соли в кислую. Таким путем приготовляют наиболее важные фосфорные удобрения — суперфосфат, двойной суперфосфат и преципитат.

Для получения с у п е р ф о с ф а т а мелко размолотый природный фосфорит смешивают с таким количеством серной кислоты, чтобы на одну молекулу третичного фосфата кальция приходилось две молекулы серной кислоты. Смесь энергично перемешивают и загружают в особые непрерывно действующие камеры, где реакция заканчивается:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

В результате реакции получается смесь гипса с первичным фосфатом $Ca(H_2PO_4)_2$, сравнительно легко растворимым в воде.

Эта смесь в измельченном или гранулированном виде и называется суперфосфатом.

Простой суперфосфат — удобрение со сравнительно невысоким содержанием питательных веществ (14—20% усвояемой P_2O_5). Более эффективным и транспортабельным является двойной суперфосфат, представляющий собой продукт разложения природного фосфата не серной, а фосфорной кислотой. Количество усвояемой P_2O_5 в двойном суперфосфате составляет 40—50%.

Преципитат представляет собой фосфорное удобрение, в состав которого входит вторичный фосфат кальция $Ca_2(HPO_4)_2$, или $CaHPO_4$, нерастворимый в воде, но растворяющийся в кислотах, находящихся в почве.

Для приготовления преципитата сначала выделяют из фосфорита свободную фосфорную кислоту, действуя на фосфорит серной кислотой в количестве большем, чем это надо для получения суперфосфата:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = \downarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Затем раствор фосфорной кислоты сливают с осадка, содержащего гипс и другие нерастворимые примеси, и прибавляют к нему известкового молока, т. е. извести, разболтанной в воде, в таком количестве, чтобы образовался вторичный фосфат:

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O$$

Кристаллический осадок отделяют от жидкости и осторожно, чтобы не удалить входящую в состав кристаллов воду, высушивают. Полученная соль, если она не потеряла кристаллизационной воды, хорошо усваивается растениями.

Описанные выше фосфорные удобрения называются простыми, так как содержат только один из необходимых растению элементов. Более перспективными являются сложные минеральные удобрения, содержащие несколько питательных веществ. К удобрениям такого типа относятся: *аммофос, калийная селитра* и *нитрофоска*.

Первое из этих веществ получают путем взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком. В зависимости от степени нейтрализации образуется моноаммонийфосфат $NH_4H_2PO_4$ и диаммонийфосфат $(NH_4)_2HPO_4$. Калийная селитра представляет собой двойное удобрение, содержащее азот и калий. Получается она в результате обменного разложения хлористого калия и натронной или аммиачной селитры. Нитрофоска — тройное удобрение, содержащее азот, фосфор и калий. Получают нитрофоску сплавлением фосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$, азотнокислого аммония NH_4NO_3 и хлористого (или сернокислого) калия.

До революции производства минеральных удобрений в России практически не было; вся продукция нескольких мелких заводов составляла в 1913 г. только 89 тыс. *т*. Строительство новых заводов началось в нашей стране лишь в 1925—1926 гг. и приобрело в дальнейшем большой размах. За годы предвоенных пятилеток был построен ряд крупных заводов, вырабатывающих азотные и фосфорные удобрения.

Особенно выросло производство минеральных удобрений после окончания второй мировой войны. Если в 1940 г. было произведено всех минеральных удобрений только 3,2 млн. *т*, то в 1953 г. выработка удобрений составила почти 7 млн. *т*, а через 10 лет — в 1963 г. — уже 19,9 млн. *т*.

Огромный рост производства минеральных удобрений намечен на ближайшие годы решениями декабрьского (1963 г.) Пленума ЦК КПСС. За семь лет предстоит увеличить выработку минеральных удобрений почти в 4 раза, и довести их производство в 1970 г. до 70—80 млн. *т*. При этом будет значительно увеличено производство комбинированных и сложных удобрений как наиболее эффективных.

ПОДГРУППА МЫШЬЯКА

143. Мышьяк (Arsenicum); ат. вес 74,9216. Мышьяк встречается в природе большей частью в соединениях с металлами или серой и лишь изредка в свободном состоянии. Содержание мышьяка в земной коре составляет 0,0005 вес. %. Наиболее крупные запасы мышьяковых руд находятся в Швеции.

Обыкновенно мышьяк получают из м ы ш ь я к о в и с т о г о к о л ч е д а н а FeAsS. Эта руда при нагревании без доступа воздуха разлагается на сульфид железа и мышьяк, который благодаря своей летучести возгоняется. Получаемый продукт обычно загрязнен примесями, которые удаляют последующим рафинированием. Чистый мышьяк представляет собой темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском, плотностью 5,73 *г/см*^{3}. Он очень хрупок, довольно хорошо проводит тепло и электрический ток; электропроводность его всего в 22 раза меньше, чем электропроводность меди.

Подобно фосфору, мышьяк образует несколько аллотропических видоизменений. Из них, кроме кристаллического мышьяка серого цвета, отметим еще ч е р н ы й а м о р ф н ы й м ы ш ь я к, который получается при разложении мышьяковистого водорода. Все аллотропические видоизменения мышьяка при нагревании возгоняются, не плавясь.

В воде мышьяк нерастворим. На воздухе при обыкновенной температуре он окисляется очень медленно, при накаливании же сгорает, образуя белый мышьяковистый ангидрид As_2O_3 и распро-

страняя характерный чесночный запах. При высокой температуре мышьяк непосредственно соединяется со многими элементами.

В своих соединениях мышьяк трех- и пятивалентен.

Как свободный мышьяк, так и все его соединения ядовиты.

Мышьяковистый водород AsH_3, или арсин, представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ с характерным чесночным запахом, мало растворимый в воде. Мышьяковистый водород образуется при восстановлении всех мышьяковистых соединений водородом в момент выделения. Например:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

Мышьяковистый водород сравнительно нестоек и при нагревании легко разлагается на водород и свободный мышьяк.

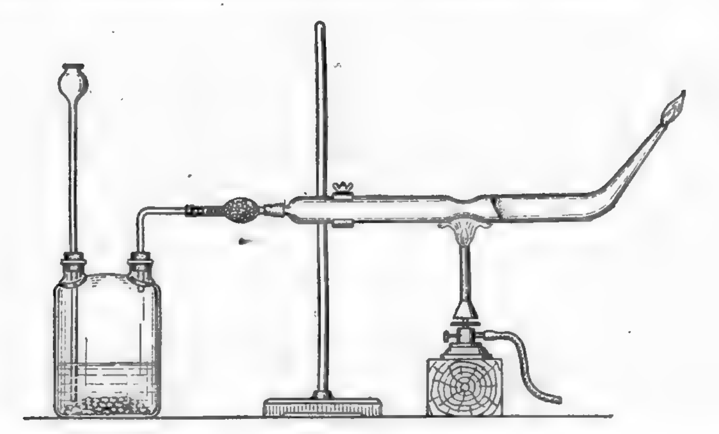


Рис. 93. Прибор для открытия мышьяка.

Способностью мышьяковистого водорода разлагаться при нагревании пользуются для открытия мышьяка в различных веществах. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 93. Он состоит из двугорлой склянки для получения водорода и тугоплавкой трубки с оттянутым и загнутым кверху концом и с перетяжкой посредине. Между склянкой и трубкой включается еще трубочка с хлористым кальцием для осушения выделяющегося водорода.

Поместив в склянку несколько кусочков чистого цинка, наливают в нее разбавленной серной кислоты и, когда весь воздух из прибора будет вытеснен, зажигают водород у оттянутого конца трубки. Затем прибавляют в склянку через воронку немного исследуемого вещества и нагревают трубку в суженном месте. Если вещество содержит мышьяк, то в склянке образуется мышьяковистый водород, который, проходя через нагретую часть трубки, разлагается. Выделяющийся при этом мышьяк отлагается на холодных

частях трубки в виде блестящего черного налета («мышьяковое зеркало»).

Таким путем можно открыть ничтожные количества мышьяка.

С кислородом мышьяк образует два окисла: мышьяковистый ангидрид As_2O_3 и мышьяковый ангидрид As_2O_5.

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 образуется при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковистых руд. Это белое кристаллическое вещество, называемое обыкновенно белым мышьяком. Мышьяковистый ангидрид довольно плохо растворяется в воде: насыщенный при 15 °C раствор содержит всего 1,5% As_2O_3. При растворении происходит присоединение воды к мышьяковистому ангидриду и образуется гидроокись мышьяка $As(OH)_3$ или H_3AsO_3:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3$$

Гидроокись мышьяка амфотерна, но у нее преобладают кислотные свойства, поэтому она называется мышьяковистой кислотой.

Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 в свободном состоянии не получена и известна лишь в водном растворе. Она принадлежит к числу очень слабых кислот ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). Соли ее называются арсенитами. Арсениты щелочных металлов легко могут быть получены действием щелочей на As_2O_3:

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

Многие арсениты являются производными метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$.

Мышьяковистая кислота и ее соли — энергичные восстановители.

При окислении мышьяка или мышьяковистого ангидрида азотной кислотой получается мышьяковая кислота:

$$3\overset{+III}{As_2}O_3 + 4H\overset{+V}{N}O_3 + 7H_2O = 6H_3\overset{+V}{As}O_4 + 4\overset{+II}{N}O$$

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 — твердое вещество, легко растворимое в воде. По силе она почти равна фосфорной. Соли ее — арсенаты очень похожи на соответствующие фосфаты. Известны также мета- и пиромышьяковые кислоты. При прокаливании мышьяковой кислоты получается *мышьяковый ангидрид* As_2O_5 в виде белой стекловидной массы.

Сопоставление свойств мышьяковистой и мышьяковой кислот показывает, что у последней кислотные свойства выражены значительно сильнее, чем у первой. В этом изменении свойств проявляется общая закономерность, характерная для всех элементов: *с повышением валентности элемента изменяется характер его гидроокиси, кислотные свойства усиливаются, а основные — ослабевают.*

Сульфиды мышьяка. Если пропускать сероводород в подкисленный соляной кислотой раствор мышьяковистой кислоты, то образуется желтый осадок *трехсернистого мышьяка* As_2S_3, нерастворимый в соляной кислоте. Происходящие реакции могут быть выражены уравнениями:

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O$$
$$2AsCl_3 + 3H_2S = \downarrow As_2S_3 + 6HCl$$

Аналогичным путем можно получить желтый *пятисернистый мышьяк* As_2S_5, действуя сероводородом на раствор мышьяковой кислоты в соляной кислоте:

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O$$
$$2AsCl_5 + 5H_2S = \downarrow As_2S_5 + 10HCl$$

При взаимодействии с сульфидами щелочных металлов Na_2S, K_2S и с сульфидом аммония $(NH_4)_2S$ сульфиды мышьяка образуют растворимые в воде соли *тиомышьяковистой* H_3AsS_3 и *тиомышьяковой* H_3AsS_4 кислот, отличающихся от кислородных кислот мышьяка тем, что в них весь кислород замещен серой:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = \underset{\text{тиоарсенит натрия}}{2Na_3AsS_3}$$
$$As_2S_5 + 3Na_2S = \underset{\text{тиоарсенат натрия}}{2Na_3AsS_4}$$

Соли тиомышьяковой кислоты получаются также при действии полисульфидов щелочных металлов на трехсернистый мышьяк:

$$As_2S_3 + Na_2S_2 + 2Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

Применение свободного мышьяка очень ограничено. Он прибавляется в небольшом количестве в различные сплавы цветных металлов для придания им твердости и коррозионной стойкости. Но соединения мышьяка имеют обширное применение, основанное на сильном физиологическом действии мышьяка почти на все растительные и животные организмы.

В медицине соединения мышьяка издавна применяются как лекарства, так как малые дозы мышьяка вызывают усиленный обмен веществ и действуют укрепляющим образом на организм. Обычно для этой цели употребляют разбавленные растворы арсенита калия. Мышьяк входит также в состав многих органических лечебных препаратов: новарсенол, сальварсан и др.

Другая обширная область применения соединений мышьяка — это сельское хозяйство, где многие соли мышьяковистой и мышьяковой кислот используются в качестве так называемых «инсектицидов», т. е. средств для уничтожения вредных насекомых.

Мышьяковистый ангидрид применяется как яд для уничтожения крыс, мышей и других грызунов.

Добыча белого мышьяка As_2O_3 в капиталистических странах составляет 60—70 тыс. *т* и сосредоточена главным образом в США и Швеции.

144. Сурьма (Stibium); ат. вес 121,75. Сурьма обычно встречается в природе в соединении с серой — в виде сурьмяного блеска, или антимонита, Sb_2S_3. Несмотря на то что содержание сурьмы в земной коре сравнительно невелико (0,00005 вес.%), сурьма была известна еще в глубокой древности. Это объясняется распространенностью в природе сурьмяного блеска и легкостью получения из него чистой сурьмы. При прокаливании (обжигании) на воздухе сурьмяный блеск превращается в окисел сурьмы Sb_2O_4, из которого сурьма получается путем восстановления углем.

В свободном состоянии сурьма представляет собой твердое серебристо-белое вещество с металлическим блеском, имеющее плотность 6,68 *г/см*³ и плавящееся при 630,5 °С. Внешне она очень похожа на металл, но обладает хрупкостью и значительно хуже проводит тепло и электрический ток, чем обычные металлы. Кроме этой «металлической» сурьмы, известны и другие ее аллотропические видоизменения.

Металлическая сурьма применяется во многих сплавах для придания им большей твердости. Сплав, состоящий из сурьмы и свинца, к которым добавлено немного олова, называется типографским металлом или гартом и служит для изготовления типографского шрифта.

Мировая (без СССР) добыча сурьмы равняется примерно 40 тыс. *т* в год. Главными производителями ее являются Мексика, Боливия, Югославия и Китай. В царской России, несмотря на наличие сырьевой базы, не было сурьмяной промышленности. Выплавка сурьмы из отечественных руд началась лишь в советское время.

В своих соединениях сурьма обнаруживает большое сходство с мышьяком, но отличается от него более сильно выраженными металлическими свойствами.

Сурьмянистый водород SbH_3 — ядовитый газ, образующийся в тех же условиях, что и мышьяковистый водород. При нагревании он еще легче, чем мышьяковистый водород, разлагается, образуя сурьму и водород.

Сурьмянистый ангидрид, или *окись сурьмы,* Sb_2O_3 является типичным амфотерным окислом, с некоторым даже преобладанием основных свойств. В сильных кислотах, например серной и соляной, окись сурьмы растворяется с образованием солей, в которых сурьма играет роль трехвалентного металла:

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Окись сурьмы растворяется также в щелочах с образованием солей сурьмянистой H_3SbO_3 или метасурьмянистой $HSbO_2$ кислот. Например:

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

Сурьмянистая кислота, или *гидроокись сурьмы,* $Sb(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли трехвалентной сурьмы:

$$SbCl_3 + 3NaOH = \downarrow Sb(OH)_3 + 3NaCl$$

Осадок легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах.

Соли трехвалентной сурьмы как соли слабого основания в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Но соли такого типа легко отщепляют одну молекулу воды, переходя в основные соли другого типа:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl + H_2O$$

В последней соли группа SbO играет роль одновалентного металла; она носит название антимонила. Полученная соль называется хлорокисью сурьмы или *хлористым антимонилом.*

Сурьмяный ангидрид Sb_2O_5 обладает главным образом кислотными свойствами; ему соответствуют три кислоты: ортосурьмяная H_3SbO_4, метасурьмяная $HSbO_3$ и пиросурьмяная $H_4Sb_2O_7$. Для всех этих кислот известны соли.

Четырехокись сурьмы Sb_2O_4 — смешанный окисел, в котором один атом сурьмы трехвалентен, другой — пятивалентен. Получается четырехокись сурьмы при нагревании на воздухе как Sb_2O_3, так и Sb_2O_5. Это наиболее стойкий из окислов сурьмы. Обычно четырехокись сурьмы рассматривают как сурьмяную соль ортосурьмяной кислоты $SbSbO_4$.

Сульфиды сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_4 по свойствам совершенно аналогичны сульфидам мышьяка. Они представляют собой оранжево-красные вещества, растворяющиеся в сернистых щелочах с образованием тиосолей. Сульфиды сурьмы используются при производстве спичек и в резиновой промышленности.

145. Висмут (Bismuthum); ат. вес 208,980. Последний член подгруппы мышьяка — висмут — характеризуется сильным преобладанием металлических свойств над металлоидными и может рассматриваться как металл.

Висмут является мало распространенным в природе элементом (содержание висмута в земной коре составляет 0,00001 вес. %). В природе он встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — висмутовой охры Bi_2O_3 и висмутового блеска Bi_2S_3. Мировая добыча висмута составляет 1000—1500 *т* в год. Среди капиталистических стран первые места по добыче висмута занимают Мексика и Перу.

В свободном состоянии висмут представляет собой блестящий красновато-белый хрупкий металл плотностью 9,8 *г/см*³, плавящийся при 271,3 °C. Он входит в состав многих легкоплавких спла-

вов, применяемых в типографском деле, в различных противопожарных приспособлениях и т. п.

На воздухе висмут при обыкновенной температуре не окисляется, но при накаливании сгорает, образуя окись висмута Bi_2O_3. Растворителем для висмута служит азотная кислота.

Висмутистый водород BiH_3 был впервые получен в ничтожных количествах в 1918 г. при действии соляной кислоты на сплав висмута с магнием. Он очень нестоек и медленно разлагается уже при обыкновенной температуре.

Окись висмута Bi_2O_3 образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении нитрата висмута. Она имеет основной характер и растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного висмута. Кроме нее, известны еще три окисла: BiO, Bi_2O_4 и Bi_2O_5, из которых последний обладает слабыми кислотными свойствами.

Гидроокись висмута $Bi(OH)_3$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли висмута:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = \downarrow Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$$

Гидроокись висмута очень слабое основание. Поэтому соли висмута легко подвергаются гидролизу, переходя в основные соли, мало растворимые в воде.

Из солей висмута надо отметить следующие:

Азотнокислый висмут, или нитрат висмута, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Эта соль выкристаллизовывается из раствора висмута в азотной кислоте. Она легко растворяется в небольшом количестве воды, подкисленной азотной кислотой. При разбавлении раствора водой происходит гидролиз и выпадает основная соль, имеющая состав $Bi(OH)_2NO_3$:

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O \rightleftarrows \downarrow Bi(OH)_2NO_3 + 2HNO_3$$

Реакция обратима; избыток кислоты растворяет основную соль, переводя ее в азотнокислый висмут.

Основной нитрат висмута применяется в медицине при некоторых желудочных заболеваниях.

Хлористый висмут $BiCl_3$ получается при нагревании висмута в струе хлора или при его растворении в царской водке; водой хлористый висмут разлагается с выделением белого осадка основной соли — *хлорокиси висмута,* или *хлористого висмутила,* $BiOCl$.

Сернистый висмут Bi_2S_3 образуется в виде черно-бурого осадка при действии сероводорода на соли висмута. Осадок не растворяется в сернистых щелочах; в отличие от мышьяка и сурьмы висмут не образует тиосолей.

ГЛАВА XVII

ГРУППА УГЛЕРОДА

Название элемента	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Углерод . .	C	12,01115	6	2	4				
Кремний . .	Si	28,086	14	2	8	4			
Германий . .	Ge	72,59	32	2	8	18	4		
Олово . . .	Sn	118,69	50	2	8	18	18	4	
Свинец . . .	Pb	207,19	82	2	8	18	32	18	4

146. Общая характеристика элементов группы углерода. Углерод является первым элементом в четвертой группе периодической системы. Второе место в этой группе занимает кремний, находящийся в третьем малом периоде. Атомы обоих элементов имеют четыре электрона в наружной оболочке и довольно легко образуют ковалентные связи с четырьмя атомами водорода, что характеризует их как металлоиды, хотя и менее типичные, чем соответствующие элементы пятой группы. По электронным структурам атомов к углероду и кремнию примыкают германий, олово и свинец. Все вместе эти пять элементов образуют главную подгруппу четвертой группы, называемую также группой углерода.

Принимая во внимание увеличение объема атомов при переходе от углерода к свинцу, следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и металлоидные свойства будут в указанном ряду ослабевать, легкость же отдачи электронов — возрастать. Действительно, уже у германия довольно резко проявляются металлические свойства, а у олова и свинца металлические свойства сильно преобладают над металлоидными. Таким образом, только первые два члена описываемой группы являются металлоидами, остальные же три обычно причисляются к металлам.

Ввиду наличия в наружном слое атома четырех электронов высшая валентность всех элементов группы углерода — как положительная, так и отрицательная — равняется четырем. Наряду с этим элементы группы углерода проявляют также положительную валентность, равную двум. Однако двухвалентные соединения углерода и кремния очень немногочисленны и сравнительно мало стойки.

В настоящей главе мы рассмотрим только углерод и кремний, остальные элементы группы углерода будут рассмотрены при изучении металлов.

УГЛЕРОД (Carboneum); ат. вес 12,01115

147. Углерод в природе. Углерод находится в природе как в свободном состоянии, так и в виде многочисленных соединений. Свободный углерод встречается в виде двух простых веществ — алмаза и графита. Третье простое вещество — уголь, тоже состоящее из углерода, получается только искусственным путем. Однако в природе есть вещества, близкие по своему составу к углю. Таковы различные виды ископаемого угля, образующие во многих местах земного шара мощные отложения. Некоторые из ископаемых углей содержат до 99% углерода.

Соединения углерода очень распространены. Кроме ископаемого угля, в недрах земли находятся большие скопления нефти, представляющей сложную смесь различных углеродсодержащих соединений, преимущественно углеводородов. В земной коре встречаются в огромных количествах соли угольной кислоты, особенно кальциевая соль, которая в виде известняка и мела нередко образует горные хребты. В воздухе всегда имеется двуокись углерода. Наконец, растительные и животные организмы состоят из веществ, в образовании которых главное участие принимает углерод. Таким образом, этот элемент — один из самых распространенных на земле, хотя общее его содержание в земной коре оценивается не более как в 0,35 вес. %.

По многочисленности и разнообразию своих соединений углерод занимает среди других элементов совершенно особое положение. Число изученных соединений углерода значительно больше миллиона, тогда как соединений всех остальных элементов, вместе взятых, насчитывают не более 25—30 тысяч.

Многообразие соединений углерода объясняется способностью его атомов связываться между собой с образованием длинных цепей или колец, состоящих иногда из десятков и даже сотен атомов (см. § 160).

148. Аллотропия углерода. В свободном состоянии углерод известен в виде трех аллотропических модификаций: а л м а з а, кристаллизующегося в правильной системе; г р а ф и т а, принадлежащего к гексагональной системе, и а м о р ф н о г о у г л е р о д а, обычно называемого углем. Последняя модификация, по-видимому, является лишь особой, скрытокристаллической формой графита. Существует ли действительно аморфная модификация углерода, до сих пор твердо не установлено.

А л м а з — бесцветное, прозрачное вещество, чрезвычайно сильно преломляющее лучи света. В природе алмаз встречается

редко, обыкновенно в виде небольших кристаллов, вкрапленных в горные породы или находящихся в россыпях. Самый большой из когда-либо найденных алмазов весит 620 *г*.

Наиболее крупные месторождения алмазов находятся в Африке (в Конго и в Южно-Африканской Республике). Богатые месторождения алмазов открыты недавно в Якутской АССР.

Плотность алмаза равна 3,51 *г/см*³. По твердости алмаз превосходит все известные вещества. Поэтому он нашел широкое техническое применение. Его используют для обработки различных твердых материалов, для резки стекла и бурения горных пород. Будучи весьма твердым, алмаз в то же время очень хрупок. Получающийся при измельчении алмаза порошок служит для шлифовки драгоценных камней и самих алмазов. Должным образом отшлифованные совершенно прозрачные алмазы называются **бриллиантами**. Мировая добыча алмазов составляет около 4 *т* в год. Из этого количества почти 80% используется для технических целей.

Ввиду большой ценности алмазов было предпринято много попыток получить их искусственным путем из графита. Однако долгое время эти попытки кончались неудачей. Только в 1955 г., применив очень высокое давление (порядка 70—100 тыс. *атм*) и длительный нагрев при температуре около 3000 °С, американским, а одновременно и шведским ученым, базировавшимся на точных теоретических расчетах, удалось получить искусственные алмазы в виде мелких кристаллов желтого цвета. Промышленное производство искусственных алмазов организовано в СССР.

При накаливании в кислороде алмаз сгорает, причем единственным продуктом его горения является двуокись углерода. Если сильно нагревать алмаз без доступа воздуха, то он превращается в графит.

Графит представляет собой темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. Плотность его колеблется от 2,17 до 2,3 *г/см*³. В противоположность алмазу графит очень мягок. Если провести куском графита по бумаге, то мельчайшие кристаллики графита, имеющие вид чешуек, пристают к бумаге, оставляя на ней серую черту. На этом основано применение графита для изготовления карандашей.

На воздухе графит не загорается даже при сильном накаливании, но легко сгорает в чистом кислороде, превращаясь в двуокись углерода.

Графит проводит электрический ток; в электротехнике его применяют для изготовления электродов. Из смеси графита с глиной делают огнеупорные тигли для плавления металлов. Смешанный с маслом графит служит прекрасным смазочным средством, так как чешуйки его, заполняя неровности материала, создают гладкую поверхность, облегчающую скольжение. Графит применяют также в качестве замедлителя в ядерных реакторах.

Добыча графита в капиталистических странах составляет 130—140 тыс. *т* в год. Из этого количества бóльшая часть добывается в Мексике, Австрии и Мальгашской республике (о. Мадагаскар). В СССР крупные месторождения графита имеются в Восточной Сибири, на Алтае, по берегам р. Курейки, впадающей в Енисей, и в других местах.

В настоящее время графит получают искусственным путем, пропуская через массу зерненого кокса, смешанного со смолой и небольшим количеством песка, переменный ток большой силы.

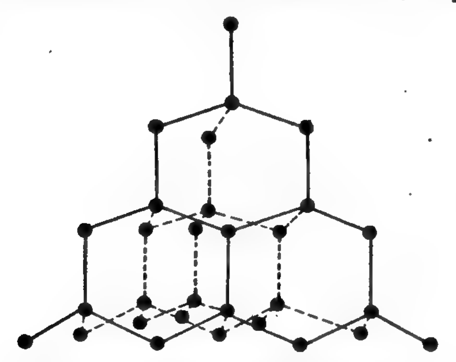


Рис. 94. Расположение атомов углерода в алмазе.

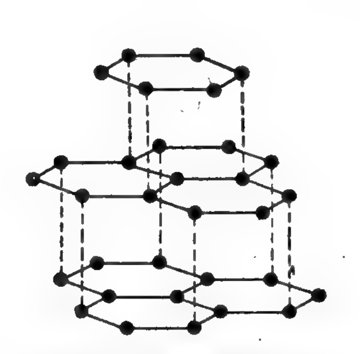


Рис. 95. Расположение атомов углерода в графите.

Находящаяся между электродами смесь вследствие ее большого сопротивления сильно накаливается, и через 24—36 часов уголь превращается в графит. Искусственный графит превосходит естественный по своей чистоте и однородности.

Резкое различие в свойствах алмаза и графита объясняется различием их внутреннего строения. При помощи рентгеновских лучей удалось установить порядок расположения атомов углерода в кристаллах этих веществ. Оказалось, что в кристаллах алмаза все атомы углерода расположены на одинаковых расстояниях один от другого (1,54 ангстрема). Каждый атом находится в центре правильного тетраэдра, по четырем вершинам которого расположены другие атомы (рис. 94). Судя по твердости алмаза, силы, действующие между его атомами, очень велики и, вероятно, являются силами химической валентности. Весь кристалл представляет собой одну огромную молекулу углерода.

Совершенно иное строение имеют кристаллы графита. Атомы углерода в этом веществе расположены по углам правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях (рис. 95). Расстояние между соседними плоскостями (3,4 ангстрема) больше, чем расстояние между соседними атомами шестиугольника (1,45 ангстрема), вследствие чего связь между атомами, лежащими в одной

плоскости, гораздо прочнее, чем связь плоскостей друг с другом. Если кристалл алмаза представляет собой одну огромную трехмерную молекулу, то строение кристалла графита соответствует скоплению огромных плоских двухмерных молекул, относительно непрочно наслоенных одна на другую. Непрочность связей между плоскостями и проявляется при писании карандашом, когда отделившиеся от графита чешуйки остаются в виде черты на бумаге.

Аморфный углерод (уголь). При нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха из них выделяется углерод в виде черной массы, называемой аморфным углеродом или просто углем. Рентгенографическим путем доказано, что такой углерод во многих случаях состоит из невидимых даже в микроскоп мельчайших кристалликов, имеющих структуру графита. Возможно, что наряду с ними уголь содержит и подлинно аморфную модификацию углерода.

Уголь принадлежит к числу самых тугоплавких веществ. Плавление угля удается наблюдать только при пропускании сквозь угольный стержень очень мощного электрического тока. Образующиеся при этом капли расплавленного угля, затвердевая, превращаются в чистый графит. Температура плавления угля около 3600 °С.

В обычных растворителях уголь нерастворим; растворяется он во многих расплавленных металлах, например в железе, никеле, платине, выделяясь из растворов по их охлаждении в виде графита. Плотность угля колеблется от 1,8 до 2,1 $г/см^3$.

Угли существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вещества, из которого они получены, и способа получения. Кроме того, они всегда содержат примеси, сильно влияющие на их свойства. Важнейшие технические сорта угля: кокс, древесный уголь, костяной уголь и сажа.

Кокс получается при сухой перегонке каменного угля. Применяется он главным образом в металлургии при выплавке металлов из руд.

Древесный уголь получается при нагревании дерева без доступа воздуха. Прежде это делалось очень упрощенным способом: дрова складывали в большие кучи — «костры», обкладывали дерном, оставляя небольшие отверстия для притока воздуха, и зажигали. Часть дерева сгорала, бо́льшая же часть превращалась в уголь. Теперь обугливание производят в специальных аппаратах, что дает возможность улавливать ценные продукты сухой перегонки — метиловый спирт, уксусную кислоту и др.

Древесный уголь применяется в металлургической промышленности, в кузнечном деле, при изготовлении черного пороха, а также для поглощения паров и газов.

Костяной уголь получается путем обугливания обезжиренных костей. Он содержит от 7 до 11% углерода, около 80%

фосфата кальция и другие минеральные соли. Костяной уголь отличается очень большой поглотительной способностью, особенно по отношению к органическим красителям, и служит для удаления из растворов различных красящих веществ.

Сажа (копоть) представляет собой наиболее чистый аморфный углерод. В промышленности ее получают термическим разложением метана (см. стр. 198), а также сжиганием смолы, скипидара и других богатых углеродом веществ при недостаточном доступе воздуха. Сажа широко применяется в качестве черной краски (тушь, типографская краска и др.), а также в резиновом производстве как важная составная часть резины.

149. Адсорбция. Как указывалось выше, уголь обладает свойством поглощать на своей поверхности различные вещества. Поглощение газов, паров и растворенных веществ поверхностным слоем других веществ называется адсорбцией. Поглотителями, или адсорбентами, могут быть как твердые вещества, так и жидкости; однако наилучшими адсорбентами являются твердые вещества.

Явление адсорбции объясняется тем, что частицы, расположенные на поверхности вещества, находятся в иных условиях, чем частицы, лежащие внутри него. Внутри вещества все действующие между частицами силы взаимно уравновешиваются, а на поверхности вещества уравновешены только силы, направленные внутрь вещества и в плоскости самой поверхности. Поэтому поверхностный слой может притягивать к себе частицы из соприкасающейся с ним жидкой или газообразной фазы. Во многих случаях адсорбированный слой частиц является мономолекулярным, т. е. имеет толщину одной молекулы.

Адсорбированные молекулы совершают определенные колебания. Некоторые из молекул отрываются и переходят обратно в окружающую среду, на их место поступают новые молекулы, и в результате устанавливается определенное состояние адсорбционного равновесия, при котором в единицу времени столько же молекул поглощается поверхностью, сколько и покидает ее.

Состояние адсорбционного равновесия зависит как от концентрации поглощаемого вещества в соприкасающейся с адсорбентом фазе, так и от температуры. С увеличением концентрации абсолютное количество адсорбированных молекул растет, хотя в процентном отношении их адсорбируется меньше, чем при малых концентрациях.

Смещение равновесия при изменении температуры определяется тем, что адсорбция сопровождается выделением тепла. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры смещает адсорбционное равновесие, вызывая десорбцию, т. е. обратное выделение адсорбированных молекул. Понижение температуры, наоборот, увеличивает количество адсорбированного вещества.

Так как адсорбция есть явление, происходящее только на поверхности вещества, то понятно, что чем больше общая поверхность адсорбента, тем больше молекул он может поглотить. Поэтому вещества пористые и порошкообразные, как правило, обладают большей поглотительной способностью, чем вещества, не имеющие пор. Наглядное представление о том, как сильно увеличивается поверхность вещества при его дроблении, дает табл. 23.

Таблица 23

Увеличение поверхности вещества при его дроблении

Длина ребра куба	Число кубиков в 1 *см*³	Общая поверхность	Длина ребра куба	Число кубиков в 1 *см*³	Общая поверхность
1 *см*	1	6 *см*²	1 *мк*	10^{12}	6 *м*²
1 *мм*	10^3	60 *см*²	1 *ммк*	10^{21}	6000 *м*²
0,1 *мм*	10^6	600 *см*²	0,1 *ммк*	10^{24}	60000 *м*²
0,01 *мм*	10^9	6000 *см*²			

В ней показано увеличение поверхности куба с ребром в 1 *см* при последовательном делении его на кубики с ребром 1 *мм*, 0,1 *мм* и т. д. Особенно большой адсорбционной способностью обладает обыкновенный древесный уголь, что в значительной мере объясняется его пористым строением.

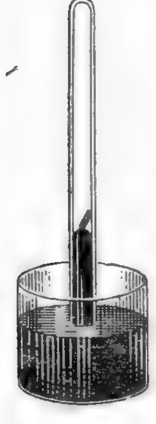


Рис. 96. Прибор для демонстрации поглощения аммиака углем.

Чтобы наблюдать поглощение газов углем, произведем следующий опыт. Наполним аммиаком стеклянный цилиндр и опустим открытый конец его в чашку с ртутью (рис. 96). Затем, прокалив на горелке кусочек древесного угля, погрузим его для охлаждения в ртуть и подведем под отверстие цилиндра с аммиаком. Уголь всплывает на поверхность ртути в цилиндре, и ртуть сейчас же начинает подниматься вверх вследствие поглощения аммиака углем.

Количество поглощаемого адсорбентом газа зависит как от свойств адсорбента, так и от природы газа. При этом наблюдается некоторая закономерность, состоящая в том, что газ, как правило, поглощается тем лучше, чем выше его критическая температура, т. е. чем легче он сжижается.

В табл. 24 указаны количества различных газов в миллилитрах, адсорбируемые 1 *г* древесного угля при 15 °C и нормальном давлении.

Таблица 24

Адсорбция газов углем

Адсорбируемое вещество	Темп. кип. °C	Количество адсорбированного газа *мл*	Адсорбируемое вещество	Темп. кип. °C	Количество адсорбированного газа *мл*
Сернистый ангидрид	—10,1	380	Двуокись углерода	— 78,5	47,6
Хлор	—34,1	235	Метан	—161,6	16,2
Аммиак	—33,5	181	Кислород	—183,0	8,2
Сероводород	—60,8	99	Водород	—252,8	4,7

Особенно хорошо поглощает газы активированный уголь. Один из лучших способов приготовления активированного угля заключается в том, что обыкновенный березовый уголь подвергают сильному нагреванию в струе водяного пара. От такой обработки уголь становится очень пористым и его поглотительная способность резко увеличивается *.

Активированный уголь применяется для поглощения паров летучих жидкостей из воздуха и газовых смесей. Бензин, например, улавливается активированным углем из природных газов, выделяющихся в больших количествах в нефтеносных районах. Поглощение летучих жидкостей углем и другими адсорбентами, с последующей десорбцией поглощенных веществ, широко применяется в промышленности и позволяет экономить значительные количества ценных растворителей.

Сильно охлажденный активированный уголь служит прекрасным средством для получения очень большого разрежения, так как поглощает следы газа, которые не могут быть удалены вакуум-насосом. Активированный уголь используется также в качестве катализатора в некоторых химических производствах.

Во время первой мировой войны 1914—1918 гг. активированный уголь был использован по предложению Зелинского (см. стр. 359) для защиты органов дыхания от отравляющих веществ. Применяется он и в современных противогазах (рис. 97).

Адсорбция углем растворенных веществ была открыта в конце восемнадцатого века русским академиком Т. Е. Ловицем, применившим уголь для очистки винного спирта. С тех пор на винокуренных заводах винный спирт очищают от содержащихся в нем примесей (так называемых сивушных масел) фильтрованием через уголь.

* В активированном угле имеются поры двоякого рода: а) более крупные, видимые в микроскоп, диаметром от 10^{-3} до 10^{-4} *см* и б) ультрапоры, не видимые в микроскоп, диаметром от $9{,}2 \cdot 10^{-7}$ до $2{,}8 \cdot 10^{-7}$ *см*. Последние и играют главную роль в адсорбционных процессах. Общая поверхность этих пор в 1 *г* активированного угля может доходить до 1000 $м^2$.

На сахарно-рафинадных заводах таким же путем производят очистку сахара от веществ, сообщающих ему желтоватую окраску.

Кроме угля, ярко выраженной способностью к адсорбции обладает и целый ряд других веществ. Так, например, на адсорбции растворенных веществ растительными и животными волокнами основаны процессы крашения тканей, дубления кож и др.

Различные вещества по-разному адсорбируются на одном и том же адсорбенте. Используя это явление, русский ученый-ботаник М. С. Цвет (1872—1919) разработал метод хроматографического («цветного») анализа, успешно примененный им для разделения пигмента зеленых листьев растений — хлорофилла, состоящего из двух весьма близких по строению веществ. Он извлек хлорофилл из листьев бензином и пропустил раствор через стеклянную колонку, плотно набитую углекислым кальцием. Окрашенный бензин, пройдя через колонку, обесцветился, а отдельные пигменты, последовательно адсорбируясь на углекислом кальции, образовали в цилиндрической колонке ряд цветных колец. Вынув из колонки столбик углекислого кальция, Цвет разделил его на окрашенные кольца, извлек из каждого кольца адсорбированное вещество соответствующим растворктелем и таким образом получил химически чистые виды хлорофилла.

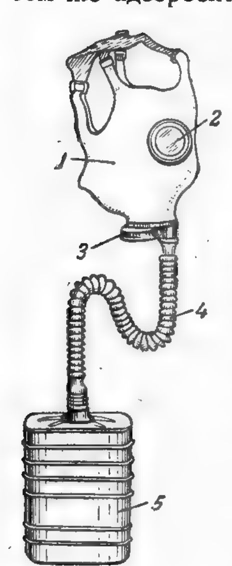


Рис. 97. Противогаз:

1 — резиновая маска; 2 — очки; 3 — выдыхательный клапан; 4 — гофрированная трубка; 5 — поглотительная коробка.

Создав необычайно тонкий метод адсорбционного анализа, Цвет осуществил заветную мечту химиков — разделять смесь родственных химических соединений на отдельные компоненты, не подвергая ее активным химическим или физическим воздействиям. Хроматографический метод в настоящее время широко применяется во всякого рода исследованиях, причем им пользуются для разделения не только окрашенных, но и бесцветных веществ. С помощью этого метода на современных производствах получают чистейшие препараты различных витаминов, гормонов, пенициллина и других веществ.

В последнее время широкое распространение получило также разделение газов на сорбентах — так называемая **газовая хроматография**.

Академик П. А. Ребиндер установил влияние адсорбции на механическую прочность различных материалов. Он показал, что при адсорбции твердыми телами так называемых поверхностно-активных веществ, т. е. веществ, значительно понижающих поверхностное натяжение жидкостей, молекулы их «расклинивают» мельчайшие

трещины в твердых телах, уменьшая прочность последних. Это явление имеет важное значение в практике бурения горных пород, при механической обработке сплавов и т. п.

150. Химические свойства углерода. Карбиды. При обыкновенной температуре углерод инертен и может вступать в реакцию только с очень энергичными окислителями. При нагревании активность углерода увеличивается, он легко соединяется с кислородом и является хорошим восстановителем. Важнейший процесс металлургии — выплавка металлов из руд — осуществляется путем восстановления окислов металлов углем (или окисью углерода).

С кислородом углерод образует два главных окисла — двуокись углерода, или угольный ангидрид, часто называемый также углекислым газом CO_2, и окись углерода CO. Кроме них, известны еще окислы состава C_3O_2 и $C_{12}O_9$.

При очень высоких температурах углерод соединяется с водородом, серой, кремнием, бором и многими металлами.

Из аллотропических видоизменений углерода легче других вступает в реакцию аморфный уголь.

Соединения углерода с металлами и другими элементами, которые по отношению к углероду являются электроположительными, называются карбидами. Их получают при накаливании с углем или самих металлов, или их окислов.

Карбиды представляют собой твердые кристаллические вещества, плавящиеся при очень высоких температурах. Состав их самый разнообразный, часто совершенно не отвечающий валентностям соединяющихся элементов. Одни из карбидов легко разлагаются водой с образованием углеводородов; на другие не действует не только вода, но и разбавленные кислоты.

Важное практическое значение имеет карбид кальция CaC_2, получаемый накаливанием смеси угля с известью:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Этот процесс проводят обычно в мощных электрических печах.

Известен также способ получения карбида кальция в шахтных печах типа доменных, в которых необходимая для образования карбида высокая температура (до 2000 °C и выше) достигается вдуванием в печь воздуха, обогащенного кислородом. Этот способ позволяет экономить значительное количество электрической энергии, однако пока он еще не нашел широкого практического применения.

Чистый карбид кальция совершенно бесцветен и прозрачен, технический же состоит из твердых, непрозрачных кусков темно-серого цвета. Из карбида кальция, действием на него воды, получают ацетилен (см. § 162), широко применяемый в различных производствах; значительные количества карбида кальция потребляются заводами, производящими ценное удобрение — цианамид кальция.

Кроме карбида кальция, большое практическое применение имеют карбиды кремния и вольфрама (см. § 172 и 237).

151. Угольный ангидрид CO_2 и угольная кислота H_2CO_3. Угольный ангидрид, или двуокись углерода, постоянно образуется в природе при всевозможных процессах окисления органических веществ (гниение растительных и животных остатков, сжигание топлива, дыхание). В больших количествах он выделяется из трещин земли в вулканических местностях и из воды минеральных источников.

В лабораториях двуокись углерода обычно получают, действуя на мрамор $CaCO_3$ соляной кислотой:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

В промышленности большие количества двуокиси углерода получают как побочный продукт при выжигании извести:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Двуокись углерода при обычных условиях — бесцветный газ, примерно в 1,5 раза тяжелее воздуха, благодаря чему ее можно переливать, как жидкость, из одного сосуда в другой. Масса одного литра двуокиси углерода при 0 °C и 760 *мм рт. ст.* составляет 1,98 *г*. Вода растворяет значительные количества двуокиси углерода; 1 объем воды при 20 °C растворяет 0,88 объема CO_2, а при 0 °C — 1,7 объема. Применяется двуокись углерода при получении соды по аммиачному способу (см. стр. 418), для синтеза мочевины, для получения солей угольной кислоты, в свеклосахарной промышленности, а также для газирования фруктовых и минеральных вод, вина, пива и других напитков.

Под давлением около 60 *атм* двуокись углерода при обыкновенной температуре превращается в жидкость. Жидкую двуокись углерода хранят в стальных баллонах. При быстром выливании ее из баллона поглощается вследствие испарения так много тепла, что двуокись углерода превращается в твердую белую снегообразную массу, которая, не плавясь, возгоняется при минус 78,5 °C. Твердая двуокись углерода под названием «сухой лед» применяется для охлаждения скоропортящихся продуктов, для производства и сохранения мороженого, а также во многих других случаях, когда требуется получение низкой температуры.

Раствор двуокиси углерода в воде имеет слегка кисловатый вкус и показывает слабокислую реакцию на лакмус, обусловленную присутствием в растворе небольших количеств угольной кислоты H_2CO_3, образующейся в результате обратимой реакции:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие этой реакции сильно сдвинуто влево, так что не больше 1% растворенного CO_2 превращается в угольную кислоту.

Угольная кислота H_2CO_3 может существовать только в водном растворе. При нагревании раствора двуокись углерода улетучивается, равновесие смещается влево и, в конце концов, остается чистая вода. Формула угольной кислоты установлена на основании анализа ее солей.

Угольная кислота является очень слабой кислотой. В растворе она распадается главным образом на ионы $H^{\cdot}$ и HCO_3' и лишь в самом ничтожном количестве образует ионы CO_3'':

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + CO_3''$$

Как кислота двуосновная, угольная кислота образует два ряда солей — нормальные и кислые; нормальные соли называются карбонатами, кислые — гидрокарбонатами.

Соли угольной кислоты могут быть получены или действием на щелочи двуокиси углерода, или путем обменных реакций между растворимыми солями угольной кислоты и солями других кислот. Например:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$
$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = \downarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

Со слабыми основаниями угольная кислота в большинстве случаев дает только основные соли, примером которых может служить основной карбонат меди $Cu_2(OH)_2CO_3$. Встречающийся в природе минерал такого состава называется малахитом.

При действии кислот, даже таких слабых, как уксусная, все соли угольной кислоты разлагаются с выделением двуокиси углерода. Эта реакция очень характерна и часто служит для открытия карбонатов, так как выделение двуокиси углерода легко обнаружить по происходящему при этом шипению или с помощью горящей лучинки.

При более или менее сильном нагревании все соли угольной кислоты, кроме солей щелочных металлов, разлагаются с выделением двуокиси углерода. Продуктами разложения в большинстве случаев являются окислы соответствующих металлов. Например:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Гидрокарбонаты щелочных металлов при нагревании переходят в карбонаты:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Карбонаты калия, натрия и аммония, а также большинство гидрокарбонатов растворимы в воде, карбонаты других металлов в воде нерастворимы.

Растворы карбонатов калия и натрия вследствие гидролиза имеют сильно щелочную реакцию:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

или

$$CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'$$

Этим объясняется, между прочим, их применение при стирке белья (щелочи способствуют удалению жиров с грязного белья).

Из солей угольной кислоты в природе чрезвычайно распространен *карбонат кальция* $CaCO_3$. Он встречается в различных видах: известняк, мел, мрамор — все это лишь разновидности карбоната кальция. Эта же соль содержится почти во всякой почве.

Карбонат кальция нерастворим в воде. Поэтому известковая вода при пропускании через нее двуокиси углерода мутнеет:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

Однако если долгое время пропускать сквозь известковую воду двуокись углерода, то мутная вначале жидкость постепенно светлеет и, наконец, становится совершенно прозрачной. Растворение происходит вследствие образования кислой соли — гидрокарбоната кальция:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Гидрокарбонат кальция — вещество непрочное. При кипячении раствора или просто при продолжительном его стоянии на воздухе гидрокарбонат разлагается с выделением двуокиси углерода и образованием нормальной соли.

Растворимостью гидрокарбонатов в воде объясняется постоянное передвижение карбонатов в природе. Дождевая вода, содержащая двуокись углерода, поглощенную ею из воздуха, просачиваясь сквозь почву и особенно сквозь пласты известняка, растворяет карбонат кальция и уносит его с собой в виде гидрокарбоната в ручьи, реки и моря. Оттуда он попадает в организмы морских животных и идет на построение их скелетов или, теряя двуокись углерода, снова превращается в карбонат кальция и отлагается в виде пластов.

Кроме карбоната кальция, в природе встречается в больших количествах *карбонат магния* $MgCO_3$, известный под названием м а г н е з и т а. Карбонат магния, так же как и карбонат кальция, легко растворяется в воде, содержащей двуокись углерода, переходя в растворимую кислую соль.

Некоторые карбонаты являются ценными рудами и служат для получения металлов (например, шпатовый железняк $FeCO_3$, галмей $ZnCO_3$ и др.).

В технике и домашнем обиходе широкое применение имеют карбонаты и гидрокарбонаты натрия и калия.

Карбонат натрия Na_2CO_3, или с о д а, является одним из главных продуктов основной химической промышленности. В огромных количествах сода потребляется стекольной, мыловаренной, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной и другими отраслями промышленности, а также служит для получения различных солей натрия. Применение соды в домашнем обиходе общеизвестно.

До конца восемнадцатого века вся сода, применявшаяся в промышленности, получалась исключительно из природных источников. Такими источниками являлись естественные отложения карбоната натрия, встречающиеся в Египте и некоторых других местах, зола морских водорослей и растений, произрастающих на солончаковой почве, и содовые озера. В 1775 г. французская академия наук, ввиду недостатка щелочей во Франции, назначила премию за изобретение наилучшего способа получения соды из поваренной соли. Однако прошло шестнадцать лет, прежде чем заинтересовавшийся этим вопросом французский врач Леблан разработал экономически выгодный сульфатный способ получения соды и в 1791 г. осуществил его в производственном масштабе.

С у л ь ф а т н ы й с п о с о б в основном сводится к следующим процессам. Сначала поваренная соль действием серной кислоты превращается в сульфат натрия:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

Сульфат натрия смешивают с известняком и углем и подвергают прокаливанию. Уголь восстанавливает сульфат в сульфид натрия:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

Сульфид натрия вступает в реакцию с известняком, образуя сульфид кальция и соду:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Сплав, состоящий из соды, сульфида кальция, избытка угля и извести, обрабатывают водой для растворения карбоната натрия. Присутствие избытка извести, образующейся при разложении $CaCO_3$, препятствует гидролизу сульфида кальция и превращению его в растворимую кислую соль $Ca(HS)_2$, что позволяет полностью извлечь карбонат натрия из сплава. Раствор карбоната сгущают выпариванием до начала кристаллизации. При низкой температуре образуются легко выветривающиеся на воздухе кристаллы декагидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; при более высокой температуре выкристаллизовывается моногидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

Побочными продуктами при получении соды по сульфатному способу являются: сульфид кальция, не имеющий промышленного применения, и хлористый водород, который в первое время выпускался на воздух, теперь же используется для получения соляной кислоты.

В шестидесятых годах девятнадцатого века Сольвей предложил новый «аммиачный» способ получения соды из хлористого натрия.

А м м и а ч н ы й   с п о с о б основан на образовании гидрокарбоната натрия при реакции между поваренной солью и гидрокарбонатом аммония в водном растворе.

В промышленности эта реакция осуществляется следующим образом. Концентрированный раствор хлористого натрия насыщают при охлаждении аммиаком, а затем пропускают в него под давлением двуокись углерода, получаемую обжигом известняка. При взаимодействии аммиака, двуокиси углерода и воды образуется гидрокарбонат аммония

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

который, вступая в обменную реакцию с хлористым натрием, дает хлорид аммония и гидрокарбонат натрия:

$$NH_4HCO_3 + NaCl = \downarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Течение этой реакции обусловлено тем, что гидрокарбонат натрия мало растворим в холодной воде и выделяется в виде осадка, который может быть отделен фильтрованием.

При прокаливании гидрокарбонат натрия разлагается на карбонат, воду и двуокись углерода, вновь поступающую в производство:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Нагревая раствор, содержащий хлористый аммоний, с известью, выделяют обратно аммиак:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Таким образом, при аммиачном способе получения соды единственным отходом производства является хлористый кальций, остающийся в растворе после выделения аммиака и имеющий ограниченное применение.

Полученная по аммиачному способу сода не содержит кристаллизационной воды и называется к а л ь ц и н и р о в а н н о й   с о д о й.

Часть гидрокарбоната натрия используется без дальнейшей переработки. Так, например, он под названием п и т ь е в о й или д в у у г л е к и с л о й   с о д ы применяется в медицине, а также вместо дрожжей.

Аммиачный способ почти полностью вытеснил из употребления сульфатный способ Леблана. Главное его преимущество перед сульфатным способом заключается в бóльшей экономичности (малый расход топлива).

Производство кальцинированной соды в СССР непрерывно растет. В 1957 г. оно составило 1,6 млн. *т*, примерно втрое превысив объем производства 1940 г., а в 1963 г. достигло 2,5 млн. *т*.

Карбонат калия K_2CO_3, или п о т а ш, представляет собой белое порошкообразное вещество, расплывающееся во влажном воздухе и легко растворимое в воде. Применяется он при произ-

водстве мыла, при изготовлении тугоплавкого стекла, в фотографии и т. д. В течение длительного времени поташ получали из золы растений, выщелачивая ее водой и выпаривая затем полученный раствор. Теперь поташ получают действием двуокиси углерода на раствор едкого кали, образующийся при электролизе раствора хлористого калия:

$$KOH + CO_2 = KHCO_3$$

$$KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

Весьма интересное в практическом отношении соединение — м о ч е в и н а, или к а р б а м и д, $CO(NH_2)_2$ получается взаимодействием двуокиси углерода с аммиаком под давлением:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Мочевина представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при 132,7 °С; она очень хорошо растворима в воде. Мочевина широко используется в сельском хозяйстве: в качестве высококонцентрированного азотного удобрения и как добавка к корму жвачных животных. На основе мочевины получают дешевые пластические массы, так называемые к а р б а м и д н ы е п л а с т и к и.

152. Окись углерода СО. Окись углерода — бесцветный, ядовитый газ, сгущающийся в жидкость только при минус 192 °С и затвердевающий при минус 205 °С. В воде окись углерода растворима очень мало и не вступает с ней в химическое взаимодействие.

Образование окиси углерода происходит в тех случаях, когда уголь или углеродсодержащие соединения сгорают при недостатке кислорода в условиях высокой температуры (при низких температурах всегда получается двуокись углерода). Окись углерода образуется также при соприкосновении двуокиси углерода с раскаленным углем:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO - 41{,}2\ \textit{ккал}$$

Реакция эта обратима и слева направо идет с поглощением тепла. Однако пока температура не превышает 400—450 °С, равновесие реакции практически полностью сдвинуто влево. При повышении температуры равновесие быстро смещается в правую сторону, так что уже при 800 °С степень превращения двуокиси углерода в окись углерода достигает приблизительно 90%. Таким образом, пропуская двуокись углерода через слой сильно накаленного угля, можно почти полностью превратить этот газ в окись углерода.

В лабораториях чистую окись углерода обычно получают, прибавляя понемногу муравьиную кислоту HCOOH к нагретой серной кислоте. Последняя отнимает от муравьиной кислоты элементы воды, выделяя окись углерода:

$$HCOOH = CO + H_2O$$

Эта реакция показывает, что окись углерода можно рассматривать как ангидрид муравьиной кислоты. Хотя муравьиная кислота не может быть получена непосредственно из окиси углерода и воды, соли ее образуются при взаимодействии едких щелочей с окисью углерода при 150—200 °C:

$$NaOH + CO = HCOONa$$

На воздухе окись углерода горит голубоватым пламенем, превращаясь в двуокись углерода:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 135{,}2 \textit{ ккал}$$

Так как при этой реакции выделяется большое количество тепла, то окись углерода широко используется в смеси с другими газами в качестве газообразного топлива. В частности, коксовый газ содержит около 4% окиси углерода.

На солнечном свету или в присутствии активированного угля (катализатор) окись углерода непосредственно соединяется с хлором, образуя чрезвычайно ядовитый газ — *фосген*:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Фосген применяется при различных органических синтезах.

При повышенной температуре окись углерода является хорошим восстановителем, играющим важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их окислов.

Окись углерода очень ядовита и особенно опасна тем, что не имеет никакого запаха; поэтому отравление ею может произойти совершенно незаметно. Отравления окисью углерода нередко происходят при преждевременном закрывании печной трубы, когда в печи находится еще сильно раскаленный уголь и, следовательно, легко может образоваться окись углерода, проникающая затем в отапливаемое помещение.

Ядовитое действие окиси углерода, известное под названием угара, объясняется тем, что CO легко соединяется с гемоглобином красных кровяных шариков и делает их неспособными переносить кислород от легких к тканям. При вдыхании свежего воздуха образовавшееся соединение (карбоксигемоглобин) постепенно разрушается и гемоглобин восстанавливает свою способность поглощать кислород.

153. Соединения углерода с серой и азотом. Из соединений углерода с серой и азотом большое практическое значение имеют: сероуглерод CS_2 и синильная кислота HCN.

Сероуглерод CS_2 получается пропусканием паров серы сквозь слой раскаленного угля. Это — бесцветная, сильно преломляющая свет летучая жидкость, кипящая при 40 °C и в чистом виде обладающая эфирным запахом. При долгом хранении сероуглерод желтеет и приобретает неприятный запах.

Сероуглерод ядовит и легко воспламеняется. В нем хорошо растворяются сера, фосфор, иод, различные жиры и смолистые вещества. Большие количества сероуглерода расходуются на борьбу с различными вредителями сельскохозяйственных культур, но главная масса его идет на приготовление вискозы, используемой для выработки одного из видов искусственного волокна.

Синильная кислота HCN. При температуре электрической дуги углерод может непосредственно соединяться с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ циан, молекулярный вес которого соответствует формуле C_2N_2. По своим химическим свойствам циан имеет некоторое сходство с галогенами. Подобно им, он образует соединение с водородом HCN, обладающее кислотными свойствами и получившее название цианистоводородной или синильной кислоты.

Синильная кислота — бесцветная, очень летучая жидкость, кипящая при 26,5 °C и обладающая характерным запахом горького миндаля. В лаборатории синильную кислоту получают обычно действием на ее соли, например на цианистый калий KCN, серной кислотой:

$$2KCN + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HCN$$

В водном растворе синильная кислота только в незначительной степени диссоциирует на ионы ($K = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$).

Синильная кислота — сильный яд, даже в ничтожных дозах (меньше 0,05 *г*) действующий смертельно.

Свободная синильная кислота является одним из лучших средств борьбы с насекомыми-паразитами, грызунами и вредителями садовых культур. Она используется также в промышленности органического синтеза. Обращение с синильной кислотой, ввиду чрезвычайной ее ядовитости, требует большой осторожности.

Соли синильной кислоты называются цианистыми металлами или цианидами. В практическом отношении особенно важны цианиды щелочных металлов — калия и натрия, получаемые различными способами, например накаливанием смеси кокса и поташа (или соды) в атмосфере азота. Наибольшее применение имеет цианид калия, или цианистый калий.

Цианистый калий KCN — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Цианистый калий так же ядовит, как и сама синильная кислота. На воздухе под действием двуокиси углерода он довольно быстро разлагается, выделяя синильную кислоту и превращаясь в поташ:

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

Как соль очень слабой кислоты, цианистый калий в воде в сильной степени подвергается гидролизу:

$$CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH'$$

Поэтому раствор его имеет щелочную реакцию и сильно пахнет синильной кислотой. Аналогичные свойства имеет и цианистый натрий.

Цианиды калия и натрия обладают способностью растворять в присутствии кислорода воздуха золото и серебро. На этом основано их применение для извлечения указанных металлов из руд. Кроме того, они используются в органическом синтезе, при гальваническом золочении и серебрении, в фотографии и т. п.

154. Термохимия. Энергия при химических превращениях, как известно, может выделяться или поглощаться в различных формах: в виде тепла, света, электричества и т. д. Количественное изучение тепловых изменений, сопровождающих химические реакции, составляет задачу специального раздела химии, называемого т е р м о х и м и е й.

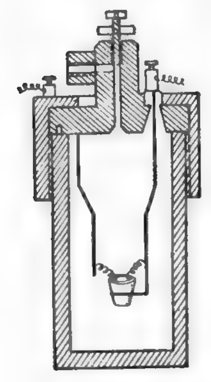


Рис. 98. Калориметрическая бомба.

Для измерения тепловых эффектов химических реакций пользуются специальными приборами, называющимися к а л о р и м е т р а м и. Простейший калориметр представляет собой сосуд с хорошей термоизоляцией, наполненный точно взвешенным количеством воды. Реакция проводится в реакционной камере, помещенной в калориметр. Выделяющееся при реакции тепло передается воде, температура которой до и после реакции измеряется чувствительным термометром. Произведение величины повышения температуры на теплоемкость воды и калориметра служит мерой выделяющегося при реакции тепла.

В практическом отношении особенно важным является определение количества тепла, выделяющегося при сжигании различных веществ. Эти определения производятся при помощи так называемой к а л о р и м е т р и ч е с к о й б о м б ы (рис. 98), представляющей собой закрытый сосуд, изготовленный из прочной стали и способный выдерживать давление в несколько десятков атмосфер.

Бомба помещается в калориметр. Сжигаемое вещество вносят в бомбу, наполняют последнюю кислородом под давлением и вызывают реакцию при помощи электрического запала. Количество выделившегося тепла определяется по повышению температуры воды в калориметре.

Основной принцип, на котором основываются все термохимические расчеты, установлен русским академиком Г. И. Гессом в 1840 г.

Этот принцип, известный под названием з а к о н а Г е с с а, может быть сформулирован так:

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий процесса.

Поясним это примером. Разбавленный раствор сульфата натрия Na_2SO_4 можно приготовить из серной кислоты, едкого натра и воды различными способами, например:

1) смешать разбавленный раствор, содержащий две грамм-молекулы едкого натра, с раствором, содержащим одну грамм-молекулу серной кислоты;

2) к раствору, содержащему одну грамм-молекулу серной кислоты, прибавить раствор, содержащий одну грамм-молекулу едкого натра, а затем добавить к полученному вначале раствору кислой соли $NaHSO_4$ раствор еще одной грамм-молекулы едкого натра.

Тепловые эффекты происходящих в этих двух случаях реакций таковы *:

Первый способ:

$$2NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) = Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(ж) + 31{,}4\ ккал$$

Второй способ:

$$NaOH(aq) + H_2SO_4(aq) = NaHSO_4(aq) + H_2O(ж) + 14{,}75\ ккал$$
$$NaHSO_4(aq) + NaOH(aq) = Na_2SO_4(aq) + H_2O(ж) + 16{,}65\ ккал$$

Всего 31,4 *ккал*

Таким образом, общее количество тепла, выделившегося при образовании одной грамм-молекулы сульфата натрия, в обоих случаях одинаково, хотя во втором случае реакция протекала в две стадии.

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда они почему-либо не могут быть измерены непосредственно. Обычный прием, применяемый при таких расчетах, заключается в разбивке сложной реакции на отдельные стадии. Вычисление искомого теплового эффекта основано на том, что общее количество тепла, выделяемого (или поглощаемого) при данной реакции, есть алгебраическая сумма количеств тепла, выделяемых (или поглощаемых) при последовательных стадиях реакции. При расчетах нужно всегда помнить, что теплота образования сложного вещества из простых веществ равна его теплоте разложения, взятой с обратным знаком.

Хорошим примером применения закона Гесса может служить вычисление теплоты образования окиси углерода из простых веществ — угля и кислорода. Тепловой эффект этой реакции не может быть определен непосредственно из опыта, так как уголь, сгорая, превращается в двуокись углерода, а не в окись углерода; но его можно рассчитать, зная теплоту образования двуокиси углерода из угля и кислорода (94 *ккал*) и теплоту сгорания окиси углерода (67,6 *ккал*).

* Символ (aq) означает, что данное вещество взято в виде водного раствора.

Реакция горения угля выражается термохимическим уравнением

$$C(т) + O_2(г) = CO_2(г) + 94 \text{ ккал}$$

Разбиваем эту реакцию на стадии, допуская, что уголь сгорает до окиси углерода, которая затем в свою очередь сгорает, образуя двуокись углерода. Обозначив теплоту образования окиси углерода через *x*, пишем уравнения для отдельных стадий реакции и складываем их:

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO + x \text{ ккал}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 67{,}6 \text{ ккал}$$

$$C + O_2 = CO_2 + x \text{ ккал} + 67{,}6 \text{ ккал}$$

Сравнивая полученное уравнение с написанным выше, находим:

$$x + 67{,}6 \text{ ккал} = 94 \text{ ккал}$$

откуда

$$x = 26{,}4 \text{ ккал}$$

Следовательно, теплота образования окиси углерода из угля и кислорода равна 26,4 *ккал*.

Полученный результат очень интересен. Он показывает, что присоединение второго атома кислорода к атому углерода сопровождается выделением гораздо большего количества тепла, чем присоединение первого атома. Это можно объяснить тем, что при окислении углерода прежде всего нужно разрушить связь между атомами углерода. На эту работу затрачивается бóльшая часть той энергии, которая освобождается при соединении атома углерода с первым атомом кислорода, и лишь остающаяся энергия выделяется в виде тепла.

При сгорании угля в окись углерода выделяется немногим больше $^1/_4$ того количества тепла, которое дает полное сгорание угля. Отсюда понятно экономическое значение полного сгорания топлива. Присутствие большого количества окиси углерода в выпускаемых на воздух дымовых газах указывало бы на потерю значительной части той энергии, которая содержалась в сгоревшем угле.

Для усвоения термохимических расчетов вычислим еще тепловой эффект реакции горения метана CH_4, исходя из следующих данных: теплота образования метана 17,9 *ккал*, теплота образования воды 68,3 *ккал* и теплота образования двуокиси углерода 94 *ккал*.

Обозначив искомый тепловой эффект через *x*, составляем уравнение реакции горения метана:

$$CH_4(г) + 2O_2(г) = CO_2(г) + 2H_2O(ж) + x \text{ ккал}$$

Разбиваем реакцию на стадии. Представим себе, что метан сначала разлагается на водород и уголь, а затем уголь и водород соединяются с кислородом, образуя воду и двуокись углерода. Учитывая, что теплота образования метана равна 17,9 *ккал* и, следовательно, что при разложении его столько же тепла должно поглощаться, составляем уравнения для отдельных стадий реакции и суммируем их:

$$CH_4 = C + 2H_2 - 17{,}9 \text{ ккал}$$
$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ ккал}$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 2 \cdot 68{,}3 \text{ ккал}$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 212{,}7 \text{ ккал}$$

Разобранный нами пример вычисления теплового эффекта реакции является иллюстрацией следующего общего положения, вытекающего из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равняется сумме теплот образования получающихся веществ за вычетом суммы теплот образования вступающих в реакцию веществ.

Это положение позволяет упростить многие термохимические расчеты. Так, например, последнюю задачу можно решить следующим образом. Составив уравнение реакции горения метана и обозначив искомый тепловой эффект через *x*, подписываем под формулами веществ значения их теплот образования:

$$\underset{17{,}9 \text{ ккал}}{CH_4(г)} + 2O_2(г) = \underset{94 \text{ ккал}}{CO_2(г)} + \underset{2 \cdot 68{,}3 \text{ ккал}}{2H_2O(ж)} + x \text{ ккал}$$

Отсюда

$$x = 94 + 2 \cdot 68{,}3 - 17{,}9 = 212{,}7 \text{ ккал}$$

155. Топливо и его виды. Аморфный углерод в виде древесного угля и кокса, каменный уголь, а также многие соединения углерода играют важнейшую роль в современной жизни как источники получения различных видов энергии. При сгорании угля и углеродсодержащих соединений выделяется тепло, которое используется для отопления, изготовления пищи и для многих производственных процессов. Бóльшая же часть получаемого тепла превращается в другие виды энергии и затрачивается на совершение механической работы.

Правда, для приведения в движение различных машин мы пользуемся, кроме тепловой энергии, также энергией падающей воды («белый уголь») и энергией ветра; есть и попытки непосредственного использования энергии солнечных лучей, но все эти виды энергии составляют пока лишь небольшую долю той энергии, которая получается от сжигания топлива.

Основными видами топлива являются: ископаемый уголь, торф, дрова, нефть и природный газ.

Ископаемый уголь — наиболее распространенный вид топлива. Он используется как непосредственно для сжигания, так и для переработки в более ценные виды топлива — кокс, жидкое горючее, газообразное топливо.

Мировые запасы ископаемого угля оцениваются примерно в 7 900 млрд. *т*. По запасам угля СССР занимает второе место в мире.

В царской России добыча угля не удовлетворяла потребностей даже слабо развитой промышленности, и каменный уголь дополнительно ввозился из-за границы. Единственным поставщиком угля на всю страну был тогда Донбасс. По добыче угля Россия занимала шестое место в мире.

После Октябрьской революции в угольной промышленности произошли огромные изменения. За годы предвоенных пятилеток были освоены новые угольные бассейны: в Средней Азии, на Кавказе, в Восточной Сибири. Начата разработка каменного угля и в ряде других районов страны. В 1940 г. в Советском Союзе было добыто угля 165,9 млн. *т*, в 1955 г. — 391,3 млн. *т*, а в 1963 г. — 532 млн. *т*. Однако доля угля в общем производстве топлива все время снижается за счет увеличения доли нефти и природного газа.

Ископаемый уголь представляет собой остатки растительного мира, существовавшего на нашей планете в давно минувшие периоды ее жизни. Чем старше уголь, тем богаче он углеродом.

Различают три главных вида ископаемых углей:

1. Антрацит — самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью и блеском. Содержит в среднем 95% углерода, при горении дает очень много тепла. В общих запасах углей СССР антрацит составляет около 5,5%.

2. Каменный уголь — плотное черное вещество. Содержит 75—90% углерода. Из всех ископаемых углей находит самое широкое применение.

3. Бурый уголь содержит 65—70% углерода. Имеет бурый цвет. Как самый молодой из ископаемых углей часто сохраняет следы структуры дерева, из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью (от 7 до 38%), поэтому используется только как местное топливо и как сырье для химической переработки.

Большое значение имеет переработка бурого угля в ценные виды жидкого топлива — бензин и керосин. Для этого мелко измельченный уголь гидрируют — нагревают под большим давлением, в присутствии катализаторов, с водородом. Под действием водорода происходит расщепление очень сложных молекул органических веществ и образование более простых молекул предельных углеводородов (см. § 161). Получающиеся в результате гидрирования угля продукты подвергаются дальнейшему расщеплению и превращаются в бензин и керосин.

Для ряда районов нашей страны большое значение имеет использование торфа.

Торф является продуктом первой стадии образования ископаемых углей. Он образуется в огромных количествах на дне болот из отмирающих частей болотных мхов. По разведанным запасам торфа СССР самая богатая страна в мире. Содержание углерода в торфе составляет 55—60%. Главным недостатком торфа как топлива является большой процент золы, остающейся после его сожжения. Используется торф как местное топливо. На торфе работает ряд крупных электростанций.

При сухой перегонке торфа получают торфяной кокс, содержащий очень мало серы, что позволяет применять его для выплавки высококачественного чугуна. Кроме того, при сухой перегонке торфа образуется ряд ценных химических продуктов.

Дрова занимают второстепенное место в общем балансе топлива. В последние годы применение дров в промышленности непрерывно уменьшается.

Нефть как топливо получила широкое применение с тех пор, как в конце девятнадцатого века был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на продуктах переработки нефти и позволяющий использовать гораздо бо́льшую часть тепла, выделяющегося при сгорании топлива, чем паровая машина. Большое значение, которое имеют в современной жизни двигатели внутреннего сгорания, делает нефть и особенно продукты ее переработки топливом первостепенной важности.

Однако нефть является не только удобным и высококалорийным топливом, но и важнейшим видом сырья для производства самых разнообразных химических продуктов (синтетических спиртов, моющих средств, различных каучукоподобных материалов, растворителей и др.). Широко используют в качестве сырья для химической промышленности также попутные газы нефтедобычи и газы нефтепереработки.

Большое значение нефти отражают темпы роста ее добычи. Так, в нашей стране было добыто нефти:

Годы	Млн. *т*	Годы	Млн. *т*
1913	10,3	1953	52,8
1940	31,1	1963	206,0

Природный газ, состоящий из метана и других предельных углеводородов, является весьма дешевым и удобным топливом. Значение природного газа видно хотя бы из того, что за 25 лет (1937—1962 гг.) его добыча в капиталистических странах увеличилась почти в шесть раз и достигла 438 млрд. $м^3$.

В нашей стране использование природного газа началось практически только в послевоенные годы. В 1947 г. было закончено

сооружение газопровода Саратов — Москва протяженностью 843 *км*, в 1948 г. вступил в строй газопровод Дашава (предгорья Карпат) — Киев, а затем было построено много новых магистральных газопроводов, в том числе газопровод Ставрополь — Москва. Мощные месторождения природного газа открыты в Украинской ССР, Краснодарском крае, Средней Азии и в ряде районов Сибири.

Газовая промышленность относится к числу наиболее быстро развивающихся отраслей нашей тяжелой индустрии. Темпы ее роста характеризуются размерами добычи природного газа и получения газа путем переработки угля и сланцев. Общее количество полученного в нашей стране газа составило:

Годы	Млрд. $м^3$	Годы	Млрд. $м^3$
1913	0,02	1959	37,2
1940	3,4	1963	91,5
1955	10,4		

Будучи прекрасным топливом, природный газ является в то же время исключительно ценным и экономически выгодным сырьем для промышленности органического синтеза. На базе природного газа в нашей стране строится ряд новых химических заводов; осуществляется также перевод на этот вид сырья некоторых действующих химических предприятий.

Одинаковые количества топлива дают при сжигании различные количества тепла. Поэтому для оценки качества топлива определяют его **теплотворную способность**, т. е. наибольшее количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 *кг* топлива.

Средний состав органической массы различных видов топлива и теплотворная способность последних указаны в табл. 25.

Таблица 25

Элементарный состав и теплотворная способность различных видов топлива

Топливо	Содержание, %			Теплотворная способность *ккал/кг*
	углерод	водород	кислород, азот и сера	
Дерево сухое	50	6	44	4 500
Торф сухой	59	6	35	5 400
Бурый уголь	69	5,5	25,5	6 700
Каменный уголь	82	4,3	13,7	8 400
Антрацит	95	2,2	2,8	8 100
Древесный уголь	100	—	—	8 080
Нефть	85,5	14,2	0,3	10 500

Данные, приведенные в табл. 25, показывают, что чем выше содержание углерода и водорода в топливе, тем больше его теплотворная способность.

Для многих производств существенное значение имеет не только теплотворная способность топлива, но и та наивысшая температура, которую можно получить, рационально сжигая топливо. Эта температура называется пирометрическим эффектом горения и, помимо теплотворной способности топлива, в значительной мере зависит от его агрегатного состояния.

Опыт показывает, что для полного сжигания твердого топлива нужно вводить в печь, где оно горит, приблизительно в 1,5 раза больше воздуха, чем требуется теоретически. Этот избыток воздуха, отнимая часть выделяющегося тепла, сильно понижает пирометрический эффект горения.

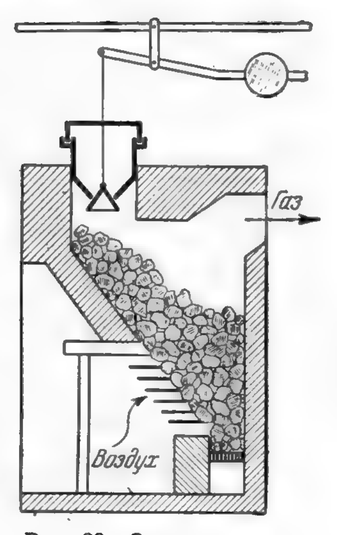


Рис. 99. Схема генератора.

Более высокий пирометрический эффект достигается при сжигании жидкого топлива, например нефти. Нефть вводится в топку при помощи особых распылителей, так называемых форсунок, благодаря чему она хорошо перемешивается с воздухом и не требует такого избытка последнего, как твердое топливо.

Но полностью перемешать с воздухом можно только газообразное топливо, почему оно и сгорает при почти теоретическом количестве воздуха и дает наивысший пирометрический эффект.

156. Газообразное топливо. Главнейшими видами газообразного топлива являются: природный газ (см. предыдущий параграф); генераторный, или воздушный, газ; водяной газ; коксовый, или каменноугольный, газ.

Генераторный газ получается при продувании воздуха сквозь слой накаленного угля. Этот процесс ведется в высоких цилиндрических печах, называемых генераторами (рис. 99). Сверху в генератор забрасывается топливо, например уголь, а снизу поступает воздух. При горении угля в нижней части генератора образуется двуокись углерода, которая поднимается кверху и восстанавливается накаленным углем в окись углерода; последняя вместе с не вошедшим в реакцию азотом воздуха выходит из печи через отверстие, находящееся в боковой стенке генератора. Смесь этих двух газов, содержащая на 1 объем окиси углерода 2 объема азота (или, точнее, 34,7% CO и 65,3% N_2), носит название генераторного или воздушного газа. Обычно генераторный газ содержит небольшое количество (2,5—5%) двуокиси углерода.

Протекающие в генераторе реакции выражаются уравнениями:

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \textit{ ккал}$$
$$CO_2 + C = 2CO - 41{,}2 \textit{ ккал}$$

При первой из этих реакций освобождается больше тепла, чем его поглощается при второй, так что в общем получается избыток тепла, благодаря которому уголь в генераторе все время поддерживается в раскаленном состоянии.

Водяной газ образуется при пропускании сквозь слой находящегося в генераторе накаленного угля водяных паров:

$$C + H_2O = CO + H_2 - 31{,}4 \textit{ ккал}$$

Как видно из уравнения реакции, водяной газ состоит из равных объемов окиси углерода и водорода. Поскольку обе составные части являются горючими, водяной газ дает при сжигании более высокую температуру, чем генераторный.

Так как образование водяного газа сопровождается поглощением тепла, то при пропускании водяного пара уголь в генераторе быстро охлаждается. Поэтому получение водяного газа обычно чередуют с получением воздушного газа, что позволяет поддерживать уголь в раскаленном состоянии.

Водяной газ применяется не только в качестве газообразного топлива, но и служит сырьем при получении водорода для синтеза аммиака (см. стр. 196).

Для непрерывного получения газа, близкого по составу к водяному, через генератор пропускают смесь водяного пара с кислородом.

Коксовым газом называется газ, получаемый нагреванием каменного угля до высокой температуры без доступа воздуха. Этот газ в чистом виде или в смеси с природным газом в больших количествах потребляется в промышленности, в лабораториях и в домашнем обиходе.

Коксовый газ является смесью различных горючих газов. Состав его зависит от исходного материала, но в среднем может быть выражен следующими цифрами (в %):

Водород	55
Метан	30
Окись углерода	4
Другие углеводороды	3
Бесполезные примеси (CO_2, N_2, O_2)	8

При использовании коксового газа, а также его смеси с природным газом для бытовых целей надо учитывать, что из-за содержания в коксовом газе значительного количества окиси углерода обращение с ним требует осторожности. Необходимо тщательно следить, чтобы не происходило утечки газа. Газовые краны, когда газ не горит, всегда должны быть закрыты.

Подземная газификация угля. Превращение угля в газообразное топливо может быть осуществлено путем газификации угля непосредственно в местах его залегания (под землей). Впервые мысль о возможности этого была высказана Менделеевым в 1888 г. после его поездки в Донецкий бассейн, где Менделеев тщательно изучал состояние каменноугольной промышленности. С 1910 по 1915 гг. над разрешением проблемы подземной газификации углей работал английский химик Рамзай. Однако, как показал опыт эксплуатации промышленных установок, осуществление подземной газификации угля пока еще не является рентабельным.

157. Круговорот углерода в природе. При сжигании различных видов топлива и вообще при горении органических веществ, а также при гниении остатков растений и животных весь содержащийся в них углерод переходит, в конце концов, в двуокись углерода, или углекислый газ, — вещество, не способное уже больше гореть и лишенное той энергии, которая заключалась в органических веществах. Если, несмотря на горение, в природе все-таки имеются органические вещества, существуют животные и растения, то, очевидно, где-то должен происходить процесс, обратный горению, процесс, при котором из двуокиси углерода вновь образуются органические вещества. Этот процесс, как известно, совершается в растениях, в их листьях, в тех зеленых крупинках, которым листья обязаны своим цветом и которые называются хлорофилловыми зернами.

Растения поглощают из воздуха двуокись углерода, выделяя обратно в атмосферу такой же объем кислорода. В присутствии хлорофилла двуокись углерода взаимодействует с водой, превращаясь в более сложные углеродистые соединения, например углеводы. Схематично процесс образования углеводов может быть представлен уравнением

$$6CO_2 + 6H_2O = \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2$$

Одновременно образуется крахмал и различные другие вещества, из которых состоят растения. Эти вещества служат пищей животным и главным источником энергии, потребляемой человеком.

Таким образом, в природе происходит круговорот углерода: двуокись углерода поглощается из атмосферы растениями и превращается в органические вещества; при горении и гниении этих веществ, а также при дыхании людей и животных вновь образуется двуокись углерода, поступающая в атмосферу, откуда ее опять извлекают растения, и т. д.

Однако превращение двуокиси углерода и воды в органические соединения не может происходить иначе, как с поглощением энергии извне. Источником этой энергии является Солнце. Солнечные лучи, падающие на зеленые растения, поглощаются в их клеточках хлорофилловыми зернами и обусловливают те превращения, о ко-

торых мы говорили выше. Так как этот процесс происходит под влиянием света, то он получил название фотосинтеза.

Разъяснением процесса образования органических веществ в растениях, от которого зависит существование всего органического мира, наука обязана русскому ученому Клименту Аркадьевичу Тимирязеву (1843—1920).

До работ Тимирязева зеленой окраске растений не придавалось особенного значения. Тимирязев, в результате продолжительного и упорного труда, впервые доказал, что весь процесс питания растений тесно связан именно с зеленой окраской хлорофилловых зерен. Исследуя влияние различных лучей спектра на разложение двуокиси углерода растениями, Тимирязев установил, что этот процесс идет наиболее интенсивно в красных лучах, т. е. в тех лучах, которые целиком поглощаются зеленым хлорофиллом и обладают наибольшей энергией. Наоборот, в лучах, не поглощаемых хлорофиллом, разложения двуокиси углерода почти не происходит.

Произведенные Тимирязевым весьма тщательные и точные опыты не оставляли никакого сомнения в том, что усвоение двуокиси углерода растениями происходит благодаря поглощению ими солнечной энергии, которая превращается при этом в химическую энергию образующихся органических веществ. Таким образом, вся энергия, которой мы пользуемся, употребляя органические вещества в пищу или сжигая их в виде топлива, заимствована, в конечном счете, от Солнца.

Выяснив основы процесса воздушного питания растений и установив роль хлорофилла в этом процессе, Тимирязев показал, что закон сохранения энергии применим также и к явлениям живой природы. Тем самым было решительно опровергнуто реакционно-идеалистическое учение о так называемой «жизненной силе» (см. § 158), преграждавшее путь к глубокому исследованию процессов, совершающихся в живых организмах.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

158. Общая характеристика органических соединений. Соединения углерода (за исключением некоторых наиболее простых) издавна получили название органических соединений, так как в природе они встречаются почти исключительно в организмах животных и растений, являясь их обязательной и главной составной частью. В отличие от органических соединений такие вещества, как песок, глина, различные минералы, вода, двуокись углерода и другие, встречающиеся в «неживой природе», получили название неорганических или минеральных.

Деление веществ на органические и неорганические вызвано было тем, что долгое время считали принципиально невозможным

получить органические вещества путем синтеза из простых веществ. Образование органических веществ приписывалось влиянию особой «жизненной силы», действующей только в живых организмах и не принимающей никакого участия в образовании неорганических соединений. Сторонники этого учения получили название виталистов (от латинского vis vitalis — жизненная сила). Виталисты пытались в явлениях живой природы найти доказательство существования в мире каких-то таинственных сил, не поддающихся учету и изучению и не подчиняющихся общим физико-химическим законам. Во главе виталистов стоял один из самых авторитетных химиков первой половины девятнадцатого века — шведский ученый Берцелиус.

Первый удар витализму был нанесен открытием немецкого химика Велера. В 1828 г. Велер получил в лаборатории мочевину из так называемой циановоаммониевой соли NH_4CNO, которая в свою очередь может быть синтезирована из простых веществ. Мочевина, как один из продуктов жизнедеятельности животных, безусловно являлась «органическим» веществом и, по прежним воззрениям, могла быть выработана только под влиянием «жизненной силы». Теперь же мочевина была получена искусственным путем в лаборатории. Однако виталистические воззрения были настолько распространены среди ученых, что открытию Велера не придали должного значения.

Освобождение химии от виталистических идей произошло лишь в середине прошлого столетия, после того как французский химик Бертло осуществил синтез ряда простых органических соединений (углеводородов, спиртов и т. д.), а Бутлеров впервые синтезировал вещество, относящееся к группе сахаров. Таким образом, было доказано, что никакой таинственной жизненной силы не существует и что образование органических соединений происходит согласно тем же законам, что и образование неорганических веществ. *

После синтеза органических веществ исчезла грань, отделявшая эти вещества от неорганических, однако название «органические вещества» сохранилось. Под этим названием теперь понимают вообще все углеродсодержащие соединения; бо́льшая часть этих соединений в организмах даже и не встречается, а получена искусственным путем в лаборатории.

Одной из важных особенностей органических соединений, которая накладывает отпечаток на все их химическое поведение, яв-

---

* Отсюда, однако, не следует, что живой организм можно рассматривать как систему, целиком определяемую одними только физико-химическими законами. Биологические процессы, совершающиеся в живых организмах, представляют собой высшие, более сложные формы движения материи и не могут быть целиком сведены к тем формам движения материи, которые составляют предмет изучения физики и химии.

ляется характер связей между атомами в их молекулах. В подавляющем большинстве случаев эти связи имеют ярко выраженный ковалентный характер. Поэтому органические соединения, как правило, не диссоциируют на ионы и сравнительно медленно взаимодействуют друг с другом. В то время как реакции между электролитами в растворах протекают почти мгновенно, время, необходимое для завершения той или иной реакции между органическими веществами, обычно измеряется часами, а иногда и днями. Вот почему в органической химии большое значение имеет применение различных катализаторов.

Другая характерная черта органических соединений заключается в их склонности подвергаться при нагревании без доступа воздуха глубоким изменениям, в результате которых образуются новые вещества, обладающие совершеннно иными свойствами. Если же вести нагревание при доступе воздуха или в присутствии окислителей, то органические вещества сгорают, причем входящие в их состав углерод и водород целиком превращаются в двуокись углерода и воду, а азот обычно выделяется в свободном состоянии. На этом основан элементарный анализ органических веществ: содержание углерода и водорода в сгоревшем веществе определяют по количеству образовавшихся двуокиси углерода и воды, выделившийся азот измеряют непосредственно, а содержание кислорода устанавливают по разности между весом сгоревшего вещества и весом содержавшихся в нем остальных элементов.

Данные анализа и определение молекулярного веса позволяют вывести молекулярную формулу органического вещества. Однако в отличие от неорганических соединений молекулярная формула органического вещества еще не дает представления ни о его характере, ни о его свойствах. Дело в том, что известно очень много органических соединений, которые обладают одинаковым составом и одинаковым молекулярным весом, но совершенно различными физическими и даже химическими свойствами. Так, например, состав этилового спирта и диметилового эфира выражается одной и той же молекулярной формулой C_2H_6O, тем не менее это два совершенно различных вещества. Этиловый спирт — жидкость, кипящая при 78° С, смешивающаяся с водой в любых отношениях, а диметиловый эфир — газ, почти нерастворимый в воде; их химические свойства также имеют мало общего.

Это явление, широко распространенное среди органических соединений, получило название изомерии, а вещества, отвечающие одной и той же молекулярной формуле, но различающиеся по своим свойствам, называются изомерными веществами или изомерами.

159. Теория химического строения. Объяснение различных случаев изомерии дает теория строения органических соединений, созданная в шестидесятых годах прошлого столетия Бутлеровым.

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в гор. Чистополе Казанской губернии. В 1849 г. он окончил Казанский университет, где его учителями были выдающиеся русские химики К. К. Клаус и Н. Н. Зинин.

После окончания университета Бутлеров был оставлен при нем для подготовки к профессорскому званию и вскоре начал чтение лекций по химии. В 1851 г. Бутлеров защитил диссертацию на тему «Об окислении органических соединений» и получил степень магистра, а в 1854 г., после защиты диссертации «Об эфирных маслах», он был утвержден в степени доктора и в том же году избран профессором Казанского университета, в котором и преподавал в течение 20 лет.

В мае 1868 г. совет Петербургского университета по предложению Менделеева избрал Бутлерова ординарным профессором по кафедре органической химии, после чего вся его научная и педагогическая деятельность протекала в Петербурге. В 1871 г. за выдающиеся научные заслуги Бутлеров был избран экстраординарным, а в 1874 г. ординарным академиком.



Александр Михайлович Бутлеров
(1828—1886)

С первых же шагов своей научной деятельности Бутлеров проявил себя блестящим экспериментатором и осуществил ряд замечательных синтезов, в частности синтез первого искусственно полученного сахаристого вещества, названного им **метиленитаном**, и синтез нашедшего широкое применение в медицине **уротропина**.

Экспериментаторский талант Бутлерова сочетался с широкими теоретическими обобщениями и научным предвидением. Будучи еще сравнительно молодым ученым, Бутлеров высказывает глубокие и смелые идеи в области теоретической химии, например в вопросе о выражении формулами строения молекул и связи атомов в них. В то время как многие химики считали, что наука никогда не проникнет в глубь строения молекулы, Бутлеров был убежден в возможности выразить формулами строение молекул органических соединений и притом сделать это путем изучения их химических превращений.

В 1861 г. во время заграничной командировки Бутлеров выступает на съезде германских естествоиспытателей и врачей с докладом «О химическом строении веществ», создавшим новую эпоху в химии органических соединений. Вернувшись в Казань, он детально развивает новое учение и для подтверждения своих теоретических положений приступает к обширным экспериментальным исследованиям.

В 1862—1863 гг. Бутлеров пишет свой замечательный труд «Введение к полному изучению органической химии», в котором располагает весь фактический материал органической химии на основе строго научной классификации, вытекающей из теории химического строения. По силе мысли, научной глубине, ясности формы и насыщенности новыми идеями «Введение» Бутлерова подобно «Основам химии» Менделеева. Принятая в этой книге классификация органических соединений сохранилась в своих главных чертах до наших дней.

Бутлеров воспитал блестящую плеяду учеников, продолжавших развивать его идеи. Из его школы вышли такие выдающиеся ученые, как В. В. Марковников, А. Е. Фаворский и многие другие.

Значение трудов Бутлерова и его выдающуюся роль в развитии науки прекрасно охарактеризовал Менделеев в своем представлении Бутлерова на заня-

тие кафедры органической химии в Петербургском университете. «А. М. Бутлеров — ординарный профессор Казанского университета, один из замечательнейших русских ученых. Он русский и по ученому образованию, и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого нашего академика Н. Н. Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых трудов Александра Михайловича не составляет продолжения или развития идей его предшественников, но принадлежит ему самому. В химии существует бутлеровская школа, бутлеровское направление».

Согласно теории Бутлерова, свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, как считали раньше, но и внутренним устройством молекул, определенным порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Это внутреннее устройство Бутлеров называл «химическим строением».

«Химическая натура сложной частицы, — писал Бутлеров, — определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением» *.

Особенно важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь химически в определенной последовательности в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа, их «химическое содержание». «Один и тот же элемент, — пишет Бутлеров, — находясь соединенным с различными другими элементами, обнаруживает различное химическое содержание». По этой причине изменения во внутреннем строении молекул закономерно ведут к появлению новых качеств **.

Учение Бутлерова о химическом строении молекул составляет теоретическую основу органической химии. Оно дает возможность химику ориентироваться в огромном разнообразии соединений углерода, определять строение молекул на основании изучения их химических свойств, предугадывать свойства веществ по строению молекул, намечать пути синтеза нужных веществ.

Со времени создания теории химического строения прошло более ста лет, однако основные положения этой теории с течением времени не только не утратили свою силу, но, наоборот, еще более укрепились и углубились. В частности, современные данные об электронном строении молекул полностью подтвердили все выводы, полученные на основе бутлеровского учения. Вместе с тем был раскрыт и физический смысл «черточек валентности» как пар электронов,

---

* А. М. Бутлеров, О химическом строении веществ, Соч., т. I, Москва, Изд. АН СССР, 1953, стр. 70.

** Представления Бутлерова о взаимном влиянии атомов, образующих молекулы, были подробнее разработаны его учеником, профессором Московского университета Марковниковым.

общих двум связуемым атомам. Это ясно видно из сопоставления структурных формул в их обычном и в электронном выражении.

метиловый спирт

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ |\\ \mathrm{H{-}C{-}O{-}H}\\ |\\ \mathrm{H}\end{array}$$

обычная формула

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{H:\ddot{C}:\ddot{O}:H}\\ \mathrm{\ddot{H}}\end{array}$$

электронная формула

этилен

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{H} \quad \mathrm{H} & \\ & | \quad\ \ | & \\ \mathrm{H{-}} & \mathrm{C{=}C} & \mathrm{{-}H}\end{array}$$

обычная формула

$$\begin{array}{c}\mathrm{H}\quad\mathrm{H}\\ \mathrm{H:\ddot{C}::\ddot{C}\cdot H}\end{array}$$

электронная формула

Применяя обычные структурные формулы, следует всегда помнить, что каждая «черточка валентности», соединяющая два атома, обозначает одну общую пару электронов.

160. Основы классификации органических соединений. Современная классификация органических соединений основывается на следующих положениях:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью. Валентности всех атомов в молекуле взаимно насыщены. Свободных валентностей у атомов в молекулах не остается.

3. Свойства веществ зависят от их «химического строения», т. е. от порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильное влияние оказывают атомы, непосредственно связанные друг с другом. Поэтому молекулы, имеющие одинаковые группировки атомов, обладают сходными свойствами.

4. Углерод — четырехвалентен. Каждый атом углерода имеет четыре единицы валентности, за счет которых он может присоединять к себе другие атомы или атомные группы, как, например, водород H, хлор Cl, гидроксильную группу OH, нитрогруппу NO_2, аминогруппу NH_2 и т. д.

5. Атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя «цепи» атомов, или «углеродный скелет» молекулы.

Отмечая валентные связи атомов углерода черточками и имея в виду физический смысл этого обозначения, можно изобразить простейшую цепь следующим образом:

$$\begin{array}{c} |\quad\ |\quad\ |\quad\ |\quad\ | \\ \mathrm{{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}\ldots} \\ |\quad\ |\quad\ |\quad\ |\quad\ | \end{array}$$

Свободные единицы валентности затрачиваются на присоединение других атомов или атомных групп. Например:

```
    H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—H
    |  |  |  |  |
    H  H  H  H  H
```

углеводород пентан

Наряду с простыми цепями, подобными приведенной выше, встречаются и разветвленные цепи. Например:

```
  |  |  |  |  |  |                  |  |  |  |  |  |
—C—C—C—C—C—C—     или      —C—C—C—C—C—C—
  |  |  |  |  |  |                  |  |  |  |  |  |
        —C—                          —C—      —C—
          |                            |        |
```

Кроме «открытых» цепей, существуют также «замкнутые» цепи, в которых атомы углерода связаны друг с другом так, что образуют кольцо, или «цикл». Например:

```
   \ /            | \ /
    C            —C—C
   / \            |    \   /
 —C—C—            |     C
  |  |           —C—C  /   \
                  | / \
```

К кольцам в свою очередь могут примыкать открытые цепи и другие кольца. Наконец, атомы углерода могут затрачивать на взаимную связь друг с другом не одну, а две или три единицы валентности. Тогда получаются цепи с «двойными» или «тройными» связями; эти связи можно изобразить следующим образом:

$$>C=C< \quad \text{и} \quad —C\equiv C—$$

Образованием различных цепей, состоящих из одного и того же числа атомов углерода, а также различным положением других атомов в молекулах одинакового состава и объясняются многочисленные случаи изомерии органических соединений. Для иллюстра-

ции приведем структурные формулы двух пар изомерных соединений:

```
   H  H  H                    H  H  H
   |  |  |                    |  |  |
H—C—C—C—Br       и       H—C—C—C—H
   |  |  |                    |  |  |
   H  H  H                    H  Br H
```

изомерные бромистые пропилы C_3H_7Br

```
   H  H                    H     H
   |  |                    |     |
H—C—C—O—H              H—C—O—C—H
   |  |                    |     |
   H  H                    H     H
```

этиловый спирт C_2H_6O метиловый эфир C_2H_6O

Изомерия может быть вызвана не только различным порядком соединения атомов, но и различным их пространственным расположением. Дело в том, что ковалентные связи атомов имеют вполне определенное направление в пространстве. В случае образования атомом углерода простых связей последние направлены под углом 109° 28′ друг к другу так, как если бы атом углерода находился в центре тетраэдра, а соединенные с ним атомы — в углах тетраэдра. На рис. 100 изображена тетраэдрическая модель простейшего соединения углерода с водородом — метана.

Рис. 100. Тетраэдрическая модель молекулы метана.

Если с атомом углерода связаны четыре разных атома или группы атомов, то возможно образование молекул с двумя различными конфигурациями, как это представлено на рис. 101. Изображанные

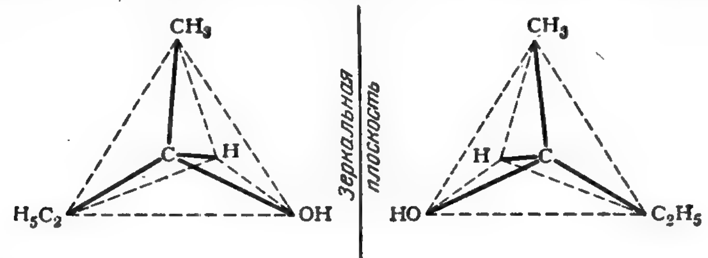


Рис. 101. Тетраэдрическая модель молекулы вторичного *н*-бутилового спирта.

на нем модели невозможно совместить в пространстве; они отображают конфигурацию молекул двух различных веществ, отличаю-

щихся друг от друга некоторыми физическими свойствами. Легко видеть, что одна модель является зеркальным изображением другой.

Если атомы углерода соединены двойной связью, то они лежат в одной плоскости, а остальные связи расположены в той же плоскости под углом 120° друг к другу:

120° C = C 120°
120° 120°

В том случае, когда с каждым из атомов углерода связаны два различных атома или радикала, возможна так называемая геометрическая изомерия, или *цис-транс*-изомерия. Примером может служить дихлорэтилен:

$\begin{matrix} Cl & & & & Cl \\ & \searrow C = C \swarrow & \\ H & & & & H \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl & & & & H \\ & \searrow C = C \swarrow & \\ H & & & & Cl \end{matrix}$
цис-дихлорэтилен	*транс*-дихлорэтилен

В молекулах одного изомера атомы хлора расположены по одну сторону от линии двойной связи, а в молекулах другого изомера — по разные стороны. Первая конфигурация называется *цис*-конфигурацией, вторая — *транс*-конфигурацией. *Цис*- и *транс*-изомеры отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам.

В соответствии со строением углеродной цепи все органические соединения подразделяются на три большие группы.

1. Соединения с открытой цепью атомов углерода, называемые также ациклическими соединениями или соединениями жирного ряда, так как к ним относятся жиры и близкие к жирам вещества. В зависимости от характера связей атомов углерода в «цепях» эти соединения делят на предельные, содержащие в молекулах только простые связи, и непредельные, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи между атомами углерода.

2. Соединения с замкнутой цепью атомов углерода, или карбоциклические соединения. Эти соединения образуют две подгруппы:

а) соединения ароматического ряда, характеризующиеся наличием в составе их молекулы кольца из шести атомов углерода с особым чередованием простых и двойных связей; такое кольцо находится в молекуле бензола и называется бензольным кольцом;

б) *алициклические соединения* — все остальные карбоциклические соединения. Алициклические соединения различают по количеству атомов углерода в цикле и по характеру связей между этими атомами.

3. *Гетероциклические соединения.* Гетероциклическими называют соединения, кольца которых, кроме атомов углерода, содержат также атомы других элементов (кислорода, азота, серы и т. п.).

При классификации органических соединений за основные вещества принимают вещества, относящиеся к классу углеводородов, т. е. соединения, состоящие только из углерода и водорода *. Все остальные соединения рассматриваются как происшедшие из углеводородов путем замены в их молекулах части или всех атомов водорода другими атомами или атомными группами. Например, спирты получаются путем замены в молекулах углеводородов одного или нескольких атомов водорода гидроксильными группами OH. Следовательно, спирты можно рассматривать как *гидроксильные производные* углеводородов. Например:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccccccc} & H & & H & & & \\ & | & & | & & & \\ H- & C & - & C & - & O & -H \\ & | & & | & & & \\ & H & & H & & & \end{array}$$

углеводород этан — этиловый спирт, или этанол

Группы атомов, обусловливающие общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу, называются *функциональными группами.* Гидроксил — функциональная группа спиртов.

Функциональной группой нитросоединений является группа NO_2 (нитрогруппа), функциональной группой первичных аминов — группа NH_2 (аминогруппа) и т. д.

Если в молекуле вещества имеется несколько различных функциональных групп, то такое вещество называется *соединением со смешанными функциями.* Примером веществ такого типа может служить аминоэтанол, относящийся к классу аминоспиртов:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ H\diagdown & & | & & | & & \\ & N- & C & - & C & - & O-H \\ H\diagup & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

* В случае гетероциклических соединений — из углерода, водорода и иного элемента, входящего в цикл (гетероатома).

Аминоспирты проявляют свойства, присущие и аминам и спиртам, но и те и другие свойства несколько видоизменены вследствие влияния друг на друга функциональных групп.

Классы органических веществ весьма разнообразны, и в настоящем курсе мы можем вкратце остановиться лишь на важнейших из них.

161. Предельные углеводороды. Простейшим представителем класса предельных углеводородов является *метан* CH_4. Это бесцветный легкий горючий газ, не имеющий запаха и почти нерастворимый в воде. Температура кипения метана равна минус 161,6 °С; температура замерзания минус 182,5 °С.

Метан довольно часто встречается в природе. Он является основной составной частью природного газа и в большом количестве (до 30%) содержится в коксовом газе. Метан выделяется со дна болот, прудов и стоячих вод, где он образуется при разложении растительных остатков без доступа воздуха, почему он и получил также название болотного газа. Наконец, метан постоянно скапливается в каменноугольных шахтах, где его называют рудничным газом.

Смесь метана с воздухом легко взрывает. Образование взрывчатой смеси не раз служило причиной катастроф в рудниках.

Молекула метана характеризуется сравнительно большой прочностью. При обычных условиях метан реагирует только с хлором и, особенно активно, с фтором. Реакция с хлором ускоряется под действием света и идет с последовательным замещением атомов водорода атомами галоида:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl \text{ и т. д.}$$

Эта реакция получила название реакции металепсии (замещения).

Существует очень много углеводородов, сходных по своим свойствам с метаном. К ним относятся: этан C_2H_6, пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10} и др. В молекулах этих соединений все связи между атомами углерода простые:

```
  H H H             H H H H
  | | |             | | | |
H—C—C—C—H         H—C—C—C—C—H
  | | |             | | | |
  H H H             H H H H
  пропан             бутан
```

или

$$CH_3—CH_2—CH_3 \qquad CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

Если написать формулы рассматриваемых углеводородов в порядке возрастающего числа атомов углерода в их молекулах, то получим следующий ряд:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	и т. д.
метан	этан	пропан	бутан	пентан	гексан	

Сравнивая эти формулы, мы видим, что каждый следующий член ряда содержит в молекуле на один атом углерода и два атома водорода больше, чем предыдущий. *Такой ряд органических соединений, все члены которого обладают сходными химическими свойствами и сходным строением, причем каждый следующий член отличается от предыдущего на группу атомов* CH_2, называется *гомологическим рядом, а отдельные члены его — гомологами.* Приведенные выше углеводороды образуют гомологический ряд предельных (насыщенных) углеводородов, называемых также парафинами (от латинского parum affinis — имеющие мало сродства) ввиду их малой активности. В подобные гомологические ряды группируются и другие органические вещества.

В гомологических рядах особенно ярко проявляется всеобщий закон природы — закон перехода количества в качество. Изменение состава молекулы на один атом углерода и два атома водорода приводит к образованию совершенно другого вещества, которое, хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но вместе с тем качественно от них отличается. Качественное различие гомологов проявляется совершенно ясно в их физических свойствах. Низшие члены ряда предельных углеводородов (от CH_4 до C_4H_{10}) являются газами, температуры кипения которых тем выше, чем больше их молекулярный вес; средние члены ряда (от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$) при температуре до 20 °С — жидкости, остальные члены ряда — твердые вещества.

Для исследования гомологического ряда парафинов большое значение имели работы немецкого ученого Карла Шорлеммера (1834—1892).

Предельные углеводороды входят в состав нефти и нефтяных продуктов. В петролейном эфире содержатся углеводороды от C_5H_{12} до C_7H_{16}, в бензине — от C_7H_{16} до C_9H_{20}, в керосине — от $C_{10}H_{22}$ до $C_{16}H_{34}$. Соляровое масло и другие тяжелые масла, используемые в качестве дизельного топлива, также представляют собой смеси углеводородов; некоторые из них содержат до двадцати атомов углерода в молекуле. Еще более тяжелые углеводороды содержатся в смазочных маслах, вазелине и парафине.

С увеличением числа атомов в молекулах предельных углеводородов возникает еще одна качественная особенность — появление все большего числа изомеров.

Метан CH_4, этан C_2H_6 и пропан C_3H_8 не имеют изомеров. Бутан C_4H_{10} образует два изомера:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

норм. бутан (темп. кип. —0,5 °С)

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; /CH_3 \\ CH_3—CH \\ \quad\quad\;\; \backslash CH_3 \end{array}$$

изобутан (темп. кип. —11,7 °С)

Пентан C_5H_{12} имеет три изомера, число изомерных гептанов C_7H_{16} равно девяти, а формулу $C_{14}H_{30}$ могут иметь уже 1818 различных углеводородов и т. д.

Изомерия в ряду предельных углеводородов была предсказана Бутлеровым. Им же были синтезированы первые изомеры с разветвленной цепью атомов углерода.

Как отдельные гомологи, так и изомеры отличаются друг от друга не только своими физическими, но и химическими свойствами. Различие в химических свойствах, в частности, сказывается на склонности некоторых углеводородов, входящих в состав моторного топлива, к детонации.

Детонация моторного топлива представляет собой чрезвычайно быстрое разложение (взрыв) углеводородов, которое происходит внезапно при сжатии горючей смеси в цилиндре двигателя. Детонация не дает возможности достигнуть высокой степени сжатия горючей смеси *, ведет к излишнему расходу топлива и быстрому износу мотора. Детонационные свойства топлива сильно зависят от строения углеродных цепей в молекулах углеводородов, входящих в его состав. Изомеры с разветвленной цепью детонируют гораздо труднее, чем изомеры с неразветвленной цепью.

Антидетонационные свойства моторного топлива характеризуются так называемым октановым числом. В качестве стандартных образцов для определения октанового числа берут углеводород *гептан* C_7H_{16} с неразветвленной цепью атомов, весьма легко детонирующий, и один из изомеров октана с разветвленной цепью атомов, мало склонный к детонации. Строение этих углеводородов выражается следующими формулами:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

гептан

$$\begin{array}{l} CH_3\backslash \quad\quad\quad\quad\quad\;\; /CH_3 \\ CH_3—C—CH_2—CH \\ CH_3/ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; \backslash CH_3 \end{array}$$

изооктан

* Увеличение степени сжатия повышает мощность двигателя.

Октановое число гептана принимается равным нулю, а изооктану приписывают число 100. Если октановое число топлива равно 80, то это значит, что данный вид топлива детонирует в смеси с воздухом (при той же степени сжатия) как смесь, состоящая на 80% из изооктана и на 20% из гептана.

Повышение октанового числа топлива достигается увеличением содержания в нем углеводородов с разветвленной цепью атомов, а также прибавлением тетраэтилсвинца, небольшое количество которого значительно снижает детонацию.

Тетраэтилсвинец представляет собой тяжелую ядовитую жидкость, строение молекул которой выражается формулой

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2 \diagdown & & \diagup CH_2—CH_3 \\ & Pb & \\ CH_3—CH_2 \diagup & & \diagdown CH_2—CH_3 \end{matrix}$$

Соединения, в которых углеводородные радикалы непосредственно соединены с каким-либо металлом, как, например, в тетраэтилсвинце, называются металлоорганическими. Они имеют огромное, год от года возрастающее значение. К металлоорганическим соединениям относится, например, *этилмеркурхлорид* $C_2H_5—Hg—Cl$. Это вещество входит в состав наиболее эффективных препаратов для протравливания семян с целью уничтожения возбудителей заболеваний сельскохозяйственных растений — гранозана, меркурана и др.

162. Непредельные углеводороды. Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи между атомами углерода. Простейшими представителями их являются этилен и ацетилен:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup H \\ & C=C & \\ H \diagup & & \diagdown H \end{matrix} \qquad H—C\equiv C—H$$

этилен ацетилен

Этилен C_2H_4 представляет собой бесцветный газ со слабым приятным запахом, довольно хорошо растворимый в воде. На воздухе он горит слегка светящим пламенем. Сжигаемый в специальных горелках, он служит для получения высоких температур.

Этилен является весьма важным сырьем для получения ряда синтетических продуктов. Применение этилена основано на его высокой химической активности, выражающейся в способности к реакциям присоединения. Двойная связь в молекулах этилена при действии различных веществ довольно легко разрывается, остается простая связь, а за счет освободившихся валентностей происходит присоединение новых атомов или атомных групп. Так,

например, этилен легко присоединяет бром по месту двойной связи, переходя в насыщенное соединение *дибромэтан* C_2H_4Br:

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \rangle C{=}C\langle & & & \\ H & & & & H \end{matrix} + Br_2 \rightarrow \begin{matrix} & & Br & Br & & \\ H & & | & | & & H \\ & \rangle & C{-} & C & \langle & \\ H & & & & & H \end{matrix}$$

Реакции присоединения характерны для всех углеводородов, имеющих двойные и тройные связи в молекулах.

Молекулы этилена обладают свойством не только присоединять к себе другие атомы или группы атомов, но и соединяться с себе подобными. Такой процесс происходит, например, если сильно сжать этилен (выше 1000 *атм*) и нагреть до 200 °С. В этих условиях молекулы этилена соединяются друг с другом, как это показано на следующей схеме:

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow [-CH_2-CH_2- + -CH_2-CH_2- + -CH_2-CH_2- + \ldots] \rightarrow$$
$$\rightarrow -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \ldots$$

Реакцию можно представить как результат раскрытия двойных связей в большом числе молекул этилена и последующего соединения образовавшихся частиц со свободными валентностями (двухвалентных радикалов) в одну гигантскую молекулу.

Реакция соединения нескольких молекул в одну большую, происходящая только за счет соединения по месту двойных или тройных связей, называется *полимеризацией, а продукт этой реакции — полимером.*

Полимер этилена называется полиэтиленом. Это белое твердое вещество, стойкое к действию концентрированных кислот и щелочей. Полиэтилен обладает высокими механическими и электроизоляционными свойствами, что позволяет широко использовать его в электро- и радиопромышленности, а также для изготовления труб, листовых материалов, различных изделий технического и бытового назначения. Пленки из полиэтилена отличаются исключительной газо- и влагонепроницаемостью *.

Реакции полимеризации различных соединений, содержащих кратные связи, широко применяются в химической промышленности для получения разнообразных синтетических продуктов — пластических масс, химических волокон, синтетических каучуков и т. д.

Этилен является первым членом ряда этиленовых углеводородов, или олефинов. Следующие члены этого ряда — пропилен C_3H_6, бутилен C_4H_8 и т. д.

* Еще больший практический интерес представляет полимер пропилена — полипропилен.

Главным источником получения этилена и его гомологов служат газы крекинга нефтяных продуктов. Крекингом называют процесс расщепления больших молекул углеводородов на мелкие молекулы, проходящий при нагревании предельных углеводородов до 400—500 °С при повышенном давлении. Например:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2+CH_3-CH_3$$

Крекинг нефтяных продуктов позволяет получать низкокипящие углеводороды (например, бензин) из углеводородов с высокой температурой кипения. При крекинге наряду с предельными углеводородами всегда получаются и непредельные.

Непредельные углеводороды, образующиеся при крекинге, а также в значительных количествах содержащиеся в попутных газах нефтедобычи, находят все более широкое использование в промышленности органического синтеза в качестве сырья для производства пластических масс, химических волокон, синтетических спиртов, различных каучукоподбных материалов, моющих средств, растворителей и других ценных продуктов.

Весьма важным непредельным углеводородом, молекулы которого содержат большое число двойных связей, является каучук. Состав молекулы каучука может быть выражен формулой $(C_5H_8)_x$, где величина x составляет от 1000 до 3000.

Каучук является полимером углеводорода *изопрена*:

$$\underset{\text{изопрен}}{x\,CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{каучук}}{[-CH_2{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_2-]_x}$$

Как видно из этой схемы, при полимеризации изопрена происходит перемещение двойной связи.

Каучук содержится в млечном соке некоторых растений.

Другой природный продукт — гуттаперча также является полимером изопрена, но с иной конфигурацией молекул.

Сырой каучук липок, недостаточно прочен, а при небольшом понижении температуры становится хрупким. Чтобы придать изготовленным из каучука изделиям необходимую прочность и эластичность, проводят их вулканизацию (нагревание с серой). Вулканизованный каучук называется резиной.

Отсутствие в нашей стране природного каучука вызвало необходимость в разработке метода искусственного получения этого важнейшего для народного хозяйства материала. Советскими химиками был найден и впервые в мире осуществлен в промышленном масштабе способ получения синтетического каучука.

По способу, предложенному Сергеем Васильевичем Лебедевым (1874—1934), исходным материалом для производства синтетиче-

ского каучука служит непредельный углеводород *бутадиен* $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, который получается из спирта, а также из нефтяного бутана. Полимеризация бутадиена приводит к образованию синтетического бутадиенового каучука:

$$\underset{\text{бутадиен}}{xCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{синтетический каучук}}{[{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}]_x}$$

В настоящее время химическая промышленность производит много различных видов синтетических каучуков, превосходящих по некоторым свойствам природный каучук.

Ацетилен C_2H_2. Наиболее важным из углеводородов, в молекулах которых имеется тройная связь, является ацетилен $H{-}C{\equiv}C{-}H$, представляющий собой бесцветный газ, получаемый действием воды на карбид кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

а также крекингом в определенных условиях метана и других предельных углеводородов.

Так как ацетилен принадлежит к числу эндотермических соединений, при его горении выделяется большое количество тепла. Поэтому ацетилен широко используют для сварки металлов (автогенная сварка).

Ацетилен вступает в разнообразные реакции — присоединения, полимеризации и другие. На основе использования ацетилена в качестве исходного сырья в настоящее время широко развернуты промышленные синтезы таких важнейших продуктов, как уксусная кислота, синтетический каучук, пластические массы, различные растворители и пр.

В области непредельных, а особенно ацетиленовых углеводородов, большое теоретическое и практическое значение имеют исследования, проведенные Алексеем Евграфовичем Фаворским (1860—1945) и его учениками. Фаворский открыл большое число различных группировок молекул при химических реакциях и показал, как можно управлять этими процессами.

163. Циклические углеводороды. В восьмидесятых годах прошлого столетия профессор Московского университета Владимир Васильевич Марковников (1838—1904) показал, что в отличие от американской нефти наша бакинская нефть содержит главным образом циклические углеводороды, имеющие пять или шесть атомов углерода в цикле. Эти углеводороды были названы Марковниковым нафтенами. В молекулах нафтенов атомы углерода соединены простыми связями, как и в молекулах парафинов, что делает нафтены сходными по свойствам с насыщенными углеводородами.

Примерами нафтенов могут служить:

```
                                                        CH2
                                                       /   \
H2C—CH2          H2C—CH—CH3                         H2C     CH2
 |   |            |   |                              |       |
H2C  CH2         H2C  CH2                           H2C     CH2
  \  /             \  /                                \   /
  CH2              CH2                                  CH2
```

циклопентан метилциклопентан циклогексан

Очень важную группу образуют углеводороды, в молекулах которых имеются циклы (один или несколько), состоящие из шести атомов углерода, попеременно соединенных простыми и двойными связями:

```
    CH             CH   CH              CH   CH   CH
  //  \          //  \ /  \\          //  \ /  \\ /  \\
HC     CH      HC     C     CH      HC     C     C     CH
 |     ||       |     ||    |        |     ||    |     |
HC     CH      HC     C     CH      HC     C     C     CH
  \\  /          \\  / \  //          \\  / \  // \  //
    CH             CH   CH              CH   CH   CH
```

бензол C_6H_6 нафталин $C_{10}H_8$ антрацен $C_{14}H_{10}$

Углеводороды с таким строением молекул издавна получили название ароматических. В большом количестве они содержатся в каменноугольной смоле, получаемой при коксовании каменного угля.

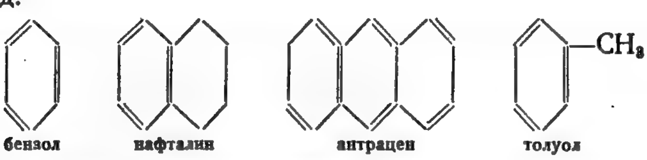
Промышленное значение ароматических углеводородов настолько велико, что возникла проблема получения их из углеводородов нефти. Эта проблема была успешно разрешена Н. Д. Зелинским (см. стр. 359) и его учениками Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ, осуществившими превращение многих предельных углеводородов в ароматические. Так, например, из нефтяного гептана C_7H_{16} при нагревании в присутствии катализатора получается ароматический углеводород толуол:

```
             CH3
            /
 CH2—CH2                      CH
 /                          //  \
CH2                        HC     C—CH3
 |               →          |     ||         + 4H2
CH2                        HC     CH
 \                           \\  /
  CH2—CH3                      CH
```

гептан толуол

Для простоты написания ароматических соединений входящее в их состав бензольное кольцо (или кольца) изображают в виде

шестиугольника, или, не обозначая группы CH, находящиеся в каждой его вершине. При таком написании формулы упомянутых выше ароматических соединений будут иметь следующий вид:



Ароматические углеводороды вступают в разнообразные реакции. При том сочетании связей, которое имеется в их молекулах, реакции, характерные для двойных связей, т. е. реакции присоединения, наблюдаются редко. Наоборот, для ароматических соединений характерны реакции замещения атомов водорода другими атомами или группами атомов. Например, бензол и другие ароматические углеводороды легко взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой согласно схеме:

$$C_6H_5\text{—}H + HO\text{—}NO_2 \rightarrow C_6H_5\text{—}NO_2 + H_2O$$

бензол нитробензол

Такая реакция называется нитрованием.

Нитрованием толуола получают взрывчатое вещество — *тринитротолуол* (тротил или тол), имеющий строение:

$$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$$

(2,4,6-положения групп NO_2: O_2N и NO_2 по обе стороны от CH_3, NO_2 напротив)

В 1842 г. Зинин открыл реакцию восстановления нитросоединений в амины, которая с тех пор носит название «реакции Зинина». Путем восстановления нитробензола он получил ароматический амин — *анилин* $C_6H_5NH_2$:

$$C_6H_5\text{—}NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5\text{—}NH_2 + 2H_2O$$

нитробензол анилин

Значение открытия Зинина трудно переоценить. Анилин и другие ароматические амины используются для получения разнообразнейших искусственных красителей. На основе ароматических

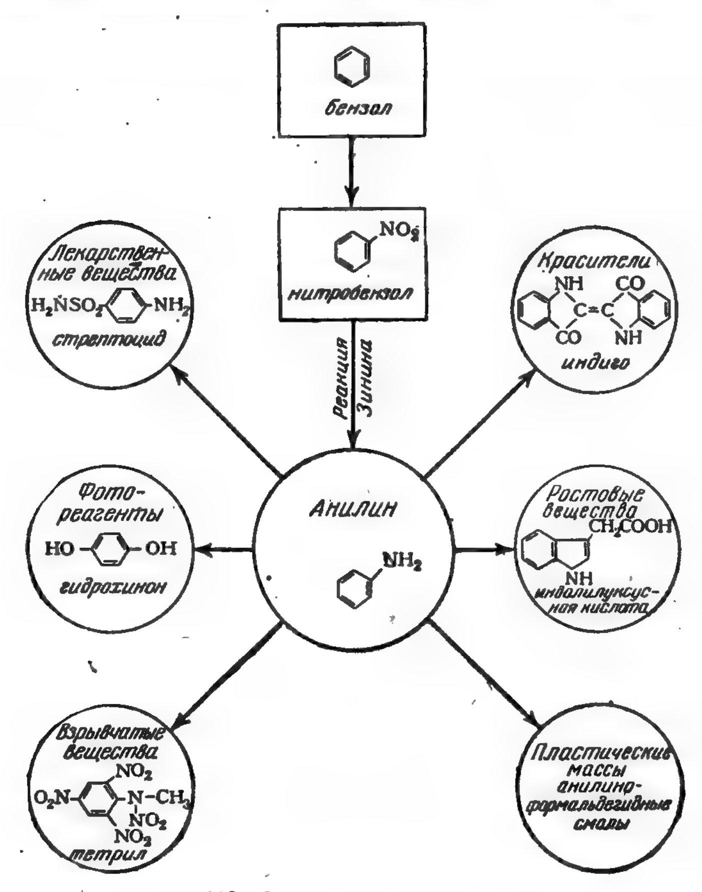


Рис. 102. Синтезы на основе анилина.

аминов были разработаны и осуществлены в промышленности многочисленные синтезы фармацевтических препаратов, фотореагентов, взрывчатых веществ и других ценных материалов (рис. 102).

164. Галогенопроизводные углеводородов. Галогенопроизводными углеводородов называют соединения, которые можно рассматривать как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами галогенов. Примерами соединений этого класса могут служить хлороформ, четыреххлористый углерод и другие вещества.

Хлороформ $CHCl_3$ (или трихлорметан) — жидкость, кипящая при 61,5 °С; применяется для наркоза при хирургических операциях.

Николай Николаевич Зинин — выдающийся русский химик, основатель знаменитой Казанской школы химиков-органиков, родился в 1812 г. Научная и педагогическая деятельность Зинина протекала вначале в Казанском университете, где им была в 1842 г. открыта реакция получения анилина. В химической лаборатории университета до сих пор бережно хранится небольшое количество анилина, полученного лично Зининым. В 1847 г. Зинин переехал в Петербург и занял кафедру в Медико-хирургической академии, а в 1867 г. был избран ординарным академиком.



Николай Николаевич Зинин (1812—1880)

Кроме открытия реакции превращения нитробензола в анилин, доставившей Зинину мировую известность, им осуществлен также ряд других органических синтезов, имевших большое практическое значение.

Зинин был первым президентом основанного в 1868 г. Русского химического общества (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева).

Четыреххлористый углерод CCl_4 — тяжелая негорючая жидкость (темп. кип. 76,8 °С); применяется как растворитель при извлечении жиров и масел из растений, для удаления жирных пятен с платья и т. п.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 (фреон) — жидкость, кипящая при минус 29,8 °С. Фреон не ядовит, не реагирует при обычной температуре с металлами; при испарении его поглощается большое количество тепла. Применяется в холодильных машинах.

Хлористый винил $CH_2{=}CHCl$ — производное этилена. Бесцветный газ, легко полимеризующийся в эластичную массу, так называемый поливинилхлорид $(—CH_2—CHCl—)_x$, очень стойкую к действию кислот и щелочей. Поливинилхлорид широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности. Он применяется также для изоляции электрических проводов, изготовления искусственной кожи, линолеума, прозрачных портативных плащей и т. д.

Хлорированием поливинилхлорида получают перхлорвиниловую смолу, из которой готовят химически стойкое синтетическое волокно хлорин.

Тетрафторэтилен $CF_2{=}CF_2$. Его полимер $[—CF_2—CF_2—]_x$, называемый тефлоном или фторопластом, является весьма ценной пластической массой, стойкой по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и другим реагентам. По химической стойкости тефлон превосходит золото и платину.

Из всех используемых в технике электроизоляционных материалов тефлон имеет наиболее высокие диэлектрические свойства, почти не изменяющиеся в интервале температур от минус 60 до 200 °С.

Тефлон применяется в США для производства синтетического волокна, из которого можно изготовлять ткани, стойкие к действию почти всех химических реагентов, в том числе и к концентрированной азотной кислоте.

Гексахлорциклогексан (гексахлоран) $C_6H_6Cl_6$ и *дихлордифенилтрихлорметилметан* (ДДТ)

$$Cl-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-Cl$$

широко применяются в качестве действующего начала многих ядохимикатов* — химических средств борьбы с вредными насекомыми (инсектициды) и болезнями растений (фунгициды).

Наряду с гексахлораном и ДДТ весьма эффективными веществами инсектицидного действия являются хлорофос

$$(CH_3O)_2P(=O)-CH(OH)-CCl_3$$

и ряд других фосфорсодержащих органических соединений — тиофос, меркаптофос, карбофос, фосфамид и др.

165. Спирты, или алкоголи. Спирты являются гидроксильными производными углеводородов и получаются путем замены в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода гидроксильными группами. Так, метиловый спирт CH_3OH представляет собой гидроксильное производное метана CH_4, этиловый спирт $CH_3—CH_2—OH$ является гидроксильным производным этана $CH_3—CH_3$ и т. д.

При действии на спирт щелочным металлом водород гидроксильной группы, соединенный непосредственно с кислородом, вытесняется металлом и получаются твердые, растворимые в спирте соединения, называемые алкоголятами:

$$2CH_3CH_2—OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2—ONa + H_2$$

В этом отношении спирты сходны со многими неорганическими соединениями, содержащими в молекуле гидроксильные группы, например с водой, кислородными кислотами и другими соединениями, в которых гидроксильные группы связаны с атомом металлоида.

* Значение ядохимикатов для сельского хозяйства огромно. Достаточно указать, что потери урожая от вредителей и болезней растений достигают во многих случаях 20%. Поэтому в ближайшие годы производство в нашей стране различных химических средств защиты растений значительно увеличится и в 1970 г. достигнет 800—900 тыс. тонн.

Подобно воде, спирты являются ассоциированными жидкостями (см. § 66), вследствие чего они имеют более высокую температуру кипения, чем другие органические вещества с таким же молекулярным весом, но не содержащие в молекулах гидроксильных групп.

Все спирты взаимодействуют с кислотами, образуя соединения, называемые *сложными эфирами*, например:

$$\underset{\text{метиловый спирт}}{CH_3{-}O}\;\boxed{H + HO}\!-\!\underset{\text{азотная кислота}}{NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{метиловый эфир азотной кислоты}}{CH_3{-}O{-}NO_2} + H_2O$$

Способность образовывать сложные эфиры является характерным свойством как всех спиртов, так и всех кислот.

По своему строению сложные эфиры на первый взгляд сходны с солями. В действительности же сходство между ними лишь формальное. Связь между углеводородным радикалом, т. е. остатком, который получается, если отнять от молекулы углеводорода один атом водорода, и остальной частью молекулы в сложном эфире ковалентная, а не ионная, как в солях.

Сложные эфиры в отличие от большинства солей нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Растворы их не проводят электрического тока.

Реакция образования сложного эфира из спирта и кислоты является обратимой: прямая реакция называется э т е р и ф и к а ц и е й, а обратная — о м ы л е н и е м сложного эфира.

Метиловый спирт, или *метанол,* CH_3OH — бесцветная жидкость (темп. кип. 64,7 °С). Весьма ядовит; прием его внутрь вызывает слепоту, а при большой дозе — смерть. В больших количествах получается синтезом из окиси углерода и водорода при высоком давлении и высокой температуре в присутствии катализатора:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

Метиловый спирт образуется также при сухой перегонке дерева, почему и называется еще д р е в е с н ы м   с п и р т о м. Применяется он как растворитель, а также для получения других органических веществ.

Этиловый спирт, или *этанол,* CH_3CH_2OH (темп. кип. 78,4 °С) — одно из важнейших исходных веществ в современной промышленности органического синтеза. Для получения его издавна пользуются различными сахаристыми веществами, например виноградным сахаром, или глюкозой, которая путем «брожения», вызываемого действием ферментов (энзимов), вырабатываемых дрожжевыми грибками, превращается в спирт. Реакция идет по схеме

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Исходным продуктом для получения спирта брожением служит крахмал, содержащийся в клубнях картофеля, зернах ржи, пше-

ницы, кукурузы и др. Для превращения крахмала в сахаристые вещества муку или измельченный картофель заваривают горячей водой и по охлаждении прибавляют к ней солод — растертые с водой проросшие зерна ячменя. В солоде содержится особый фермент — диастаз, действующий на процесс осахаривания крахмала каталитически. По окончании осахаривания к полученной жидкости прибавляют дрожжи, под действием фермента которых (зимазы) образуется спирт. Образовавшийся спирт отгоняют и затем очищают перегонкой.

В настоящее время осахариванию подвергают также клетчатку, образующую главную массу древесины, действием на нее концентрированными кислотами. Полученный таким образом продукт сбраживается на спирт при помощи дрожжей.

Наконец, спирт может быть получен синтетическим путем из этилена. Реакция заключается, в конечном счете, в присоединении воды к этилену (в присутствии катализатора):

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

За последние годы в нашей стране построено несколько заводов по производству синтетического этилового спирта из этилена и увеличилась выработка спирта из древесины. Это дало возможность сэкономить большое количество пищевых продуктов, расходуемых на производство спирта *.

Кроме спиртов с одной гидроксильной группой в молекуле, известны спирты, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп. Примерами таких спиртов могут служить *этиленгликоль* и *глицерин*:

$$\underset{\text{этиленгликоль}}{\begin{array}{cc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ OH & OH \end{array}} \qquad \underset{\text{глицерин}}{\begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}}$$

Этиленгликоль и глицерин — высококипящие жидкости сладкого вкуса, во всех отношениях смешивающиеся с водой. Этиленгликоль применяется в качестве составной части так называемых антифризов, т. е. веществ, заменяющих воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. Водный раствор этиленгликоля, содержащий 65% последнего, замерзает только при температуре около минус 40 °С.

Азотные эфиры этиленгликоля и глицерина

$$\begin{array}{cc} CH_2 - & CH_2 \\ | & | \\ ONO_2 & ONO_2 \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ ONO_2 & ONO_2 & ONO_2 \end{array}$$

* В 1955 г. в СССР на выработку спирта было израсходовано свыше 2 млн. *т* зерна и более 700 тыс. *т* сахарной патоки.

неправильно называемые нитроэтиленгликоль и нитроглицерин, обладают сильными взрывчатыми свойствами и применяются для изготовления динамитов.

Фенол C_6H_5OH является гидроксильным производным ароматического углеводорода бензола C_6H_6. Его структурная формула:

$$C_6H_5\text{—OH}$$

Чистый фенол — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 41 °С. Он обладает характерным запахом и антисептическими свойствами. Кислотные свойства гидроксильного водорода выражены у фенола значительно сильнее, чем у спиртов; замещение этого водорода металлом может происходить не только при действии щелочных металлов, но и при действии щелочей. Поэтому фенол называют также карболовой кислотой.

Фенол содержится в каменноугольной смоле, а также получается синтетически из бензола. В больших количествах он идет на синтез лекарственных веществ, красителей, пластических масс, очистку нефтяных смазочных масел и др.

166. Простые эфиры. Простыми эфирами называются органические соединения, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, связанных с атомом кислорода. Примером может служить диэтиловый эфир $C_2H_5\text{—O—}C_2H_5$.

Простые эфиры получаются обычно отнятием молекулы воды от двух молекул спиртов. Например:

$$C_2H_5\boxed{\text{O—H} + \text{H}}\text{O—}C_2H_5 \rightarrow C_2H_5\text{—O—}C_2H_5 + H_2O$$

Большинство простых эфиров — жидкости, почти нерастворимые в воде. Наиболее важным из эфиров является *диэтиловый эфир* $(C_2H_5)_2O$ — легкоподвижная жидкость с характерным запахом, кипящая при 35,6 °С. Он широко применяется в лабораторной практике как растворитель, а в медицине — для наркоза и как составная часть некоторых лекарств.

167. Альдегиды. Функциональной группой альдегидов является одновалентная группа $\text{—C}\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$. Примерами альдегидов могут служить:

$$\text{H—C}\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \qquad CH_3\text{—C}\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

муравьиный альдегид (формальдегид) — уксусный альдегид (ацетальдегид)

Альдегиды получаются при окислении соответствующих спиртов. Например, муравьиный альдегид образуется при прохождении смеси паров метилового спирта и воздуха над нагретым катализатором:

$$2CH_3OH + O_2 \rightarrow 2H{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2H_2O$$

Муравьиный альдегид, называемый также формальдегидом, — газ с резким, неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Он обладает превосходными антисептическими, а также дубящими свойствами. 40%-ный водный раствор муравьиного альдегида, называемый формалином, широко применяется для дезинфекции, консервирования анатомических препаратов, протравливания семян перед посевом и т. п. Значительные количества муравьиного альдегида используются для получения продуктов его взаимодействия с фенолом. Реакцию можно изобразить следующей схемой:

```
   CH                        CH                         CH
  /  \\                     /  \\                      /  \\
HC    C—OH    CH₂       HC    C—OH     CH₂       HC    C—OH
||    |    +  ||  +     ||    |     +  ||  +     ||    |          ——→
HC    C[H      O      H]C     C[H      O      H]C      CH
  \\  /                     \\  /                      \\  /
   CH                        CH                         CH

         CH              CH              CH
        /  \\           /  \\           /  \\
      HC    C—OH HC     C—OH HC     C—OH
——→   ||    |       ||    |       ||    |                 + xH₂O
      HC    C       C     C       C     C
        \\  / \     /  \\  / \     /  \\  / \
         CH   CH₂       CH   CH₂       CH
```

Процесс образования больших молекул из молекул с меньшим молекулярным весом, протекающий с отщеплением (или перемещением) атомов и атомных групп, называется *конденсацией.*

Продуктом конденсации фенола с формальдегидом являются так называемые ф е н о л о - ф о р м а л ь д е г и д н ы е с м о л ы, обладающие замечательным свойством: при нагревании они вначале размягчаются, а при дальнейшем нагревании (особенно в присутствии соответствующих катализаторов) затвердевают. Эти смолы смешивают с различными наполнителями (древесной мукой, измельченной бумагой, асбестом, графитом и т. п.), с пластификаторами, красителями и из полученной массы изготовляют методом горячего прессования различные изделия. В последние годы феноло-формальдегидные смолы нашли новые области применения — для

производства строительных деталей из отходов древесины, в литейном деле для изготовления оболочковых форм и др.

Мировое производство различных пластических масс, в том числе фенол-формальдегидных, в 1961 г. составило 7 млн. *т*.

В нашей стране в 1963 г. было произведено синтетических смол и пластических масс 589 тыс. *т*. Это производство будет в ближайшие годы резко увеличено и в 1970 г. достигнет 3,5—4 млн. *т*.

Уксусный альдегид CH_3CHO (темп. кип. 21° C) получается в промышленности путем присоединения воды к ацетилену в присутствии солей ртути, являющихся катализаторами данной реакции:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \rightarrow CH_3{-}C\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Эта реакция, имеющая большое промышленное значение, была открыта русским ученым Михаилом Григорьевичем Кучеровым (1850—1911).

Альдегиды очень легко окисляются, превращаясь при этом в карбоновые кислоты. Так, например, при окислении уксусного альдегида получается уксусная кислота, имеющая большое народнохозяйственное значение:

$$\underset{\text{уксусный альдегид}}{2CH_3{-}C\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown H \end{matrix}} + O_2 \rightarrow \underset{\text{уксусная кислота}}{2CH_3{-}C\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown O{-}H \end{matrix}}$$

Вследствие легкой окисляемости альдегиды являются энергичными восстановителями.

168. Кетоны. Кетонами называются соединения, в молекулах которых содержится группа атомов $>C{=}O$, связанная с двумя углеводородными радикалами. Например:

$$\underset{\substack{\text{диметилкетон}\\\text{(ацетон)}}}{\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{matrix}C{=}O} \qquad \underset{\text{метилэтилкетон}}{\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5\diagup \end{matrix}C{=}O}$$

Группа $>C{=}O$, называемая к а р б о н и л ь н о й группой, присутствует также в молекулах альдегидов, что обусловливает сходство химических свойств альдегидов и кетонов. Однако сходство не является полным, так как в молекулах альдегидов одна из связей карбонильной группы затрачивается на соединение с водородом, а в молекулах кетонов обе связи идут на соединение с углеводородными радикалами. Это сказывается, в частности, на том, что кетоны окисляются значительно труднее, чем альдегиды, и не являются такими энергичными восстановителями, как альдегиды.

В практическом отношении наиболее важным из кетонов является диметилкетон, или ацетон.

Ацетон $CH_3—CO—CH_3$ представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, кипящую при 56,2 °С и во всех отношениях смешивающуюся с водой.

Ацетон является прекрасным растворителем многих органических веществ, вследствие чего находит широкое применение в лакокрасочной промышленности, в производстве некоторых сортов искусственного волокна, небьющегося органического стекла, кинопленки и т. д. Ацетон используется также для синтеза ряда органических соединений.

169. Карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты характеризуются присутствием в их молекулах группы атомов $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$, которая является функциональной группой этого класса соединений и носит название к а р б о к с и л а. Примерами кислот могут служить:

$$H—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH} \qquad CH_3—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH} \qquad CH_3—CH_2—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$$

муравьиная кислота — уксусная кислота — пропионовая кислота

Из приведенных формул видно, что в молекулах карбоновых кислот, как и в молекулах спиртов, содержатся гидроксильные группы, вследствие чего кислоты в некоторых отношениях обнаруживают сходство со спиртами. Но в кислотах гидроксильная группа находится под влиянием группы атомов $—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow}$, в то время как в спиртах она испытывает влияние углеводородного радикала. Влияние карбонильной группы на гидроксил сказывается, в частности, в том, что атом водорода гидроксильной группы в кислотах значительно более «кислотен», чем в спиртах: легче замещается металлом и может отщепляться в виде катиона, например:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO' + H^{\cdot}$$

С основаниями эти кислоты образуют соли:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, поэтому их соли подвергаются гидролизу. В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле, карбоновые кислоты подразделяются на о д н о о с н о в н ы е, д в у х о с н о в н ы е и т. д.

Уксусная кислота CH_3COOH (темп. кип. 118,1 °С) была первой кислотой, которая стала известна человеку. Она образуется при брожении вина и при сухой перегонке дерева. В промышленности

ее получают в больших количествах путем окисления уксусного альдегида, образующегося из ацетилена по реакции Кучерова.

Уксусная кислота применяется в очень многих химических производствах: при получении различных красителей, лекарственных веществ, искусственного волокна, некоторых видов пластических масс и т. д.

Кислоты с большим молекулярным весом, как, например, твердые предельные кислоты: *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}—COOH$, *стеариновая* $C_{17}H_{35}—COOH$ и жидкая непредельная *олеиновая* кислота $C_{17}H_{33}—COOH$, в виде своих сложных эфиров широко распространены в животных и растительных организмах. Природные *жиры* представляют собой смеси сложных эфиров, образованных этими кислотами и глицерином.

Приведем схему образования одного из таких эфиров:

$$\begin{array}{l} CH_2—O—H \\ | \\ CH—O—H \\ | \\ CH_2—O—H \end{array} + \begin{array}{l} HO—OC—C_{17}H_{35} \\ \\ HO—OC—C_{17}H_{35} \\ \\ HO—OC—C_{17}H_{35} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2—OOC—C_{17}H_{35} \\ | \\ CH—OOC—C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2—OOC—C_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O$$

В состав твердых жиров входят главным образом эфиры пальмитиновой и стеариновой кислот, а в состав жидких растительных масел — эфиры олеиновой кислоты. При действии водорода (в присутствии никеля в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в этерифицированных молекулах непредельной кислоты.

Как и все сложные эфиры, жиры подвергаются гидролизу (омылению). Омыление жиров, само по себе медленное, катализируется сильными кислотами, щелочами, окислами металлов или энзимами, образующимися в живых организмах.

При гидролизе жира в нейтральной или кислой среде получаются глицерин и указанные выше кислоты, при гидролизе же в щелочной среде вместо свободных кислот получаются их соли, называемые мылами (например, $C_{17}H_{35}COONa$ — натриевое мыло).

В состав некоторых масел, например льняного масла, входят эфиры еще более непредельных кислот, чем олеиновая, в молекулах которых имеется по две и по три двойных связи. Такие масла, будучи нанесены на какую-нибудь поверхность, обладают свойством давать на воздухе твердые и прочные пленки. Они называются высыхающими маслами и применяются для изготовления масляных красок. Чтобы ускорить процесс высыхания, масла предварительно варят с добавкой окислов металлов (кобальта, марганца или свинца), являющихся катализаторами в процессе пленкообразования. Таким образом получают олифу.

Многие сложные эфиры карбоновых кислот и предельных углеводородов имеют приятный запах и часто встречаются в растениях, придавая аромат цветам, запах плодам и ягодам. Некоторые из сложных эфиров готовятся искусственно и под названием «фруктовых эссенций» широко применяются в кондитерском деле, производстве фруктовых вод, парфюмерии и т. д. *Уксусноизоамиловый эфир* $CH_3COOC_5H_{11}$ (грушевая эссенция) применяется как растворитель целлулоида.

Большое промышленное значение имеют некоторые производные легко полимеризующейся непредельной *акриловой кислоты* $CH_2{=}CH{-}COOH$. К их числу относится *метиловый эфир метакриловой кислоты* $CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$. Полимеры этого эфира тверды, прозрачны, стойки к нагреванию и действию света. Из них изготовляют листы прочного и легкого органического стекла, широко применяемого для различных изделий. Из продукта полимеризации *нитрила акриловой кислоты* $CH_2{=}CH{-}CN$ получают нитрон — синтетическое волокно, заменяющее шерсть.

Простейшим представителем двухосновных карбоновых кислот является *щавелевая кислота* $HOOC{-}COOH$. Это твердое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Щавелевая кислота в виде кислой калиевой соли содержится во многих растениях; применяется она при крашении тканей.

Двухосновная карбоновая кислота ароматического ряда, имеющая структурную формулу

$$HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$$

называется *терефталевой кислотой*. Из продукта конденсации диметилового эфира этой кислоты с этиленгликолем (см. стр. 455) вырабатывают один из видов синтетического волокна — лавсан.

Молочная кислота

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

может служить примером соединений со смешанными функциями, проявляя свойства и кислоты и спирта (спиртокислота). Она образуется при молочнокислом брожении сахаристых веществ, вызываемом особыми бактериями. Содержится в кислом молоке, квашеной капусте, силосованных кормах и т. п.

Подобным же соединением в ароматическом ряду является *салициловая кислота* $C_6H_4(OH)COOH$, уксуснокислый эфир которой — аспирин широко применяется как жаропонижающее средство.

$$C_6H_4(OH)COOH \qquad\qquad C_6H_4(O{-}COCH_3)COOH$$

салициловая кислота — аспирин

170. Углеводы. К углеводам относятся различные сахара и вещества, превращающиеся в них при гидролизе. Углеводы делятся на три группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды.

Представителем простейших углеводов — моносахаридов может служить *глюкоза*, или *виноградный сахар* — белое кристаллическое вещество со сладким вкусом, легко растворимое в воде. Глюкоза содержится в большом количестве в соке винограда, во многих фруктах, а также в крови животных и человека. Мышечная работа совершается главным образом за счет энергии, выделяющейся при окислении глюкозы.

Глюкоза является альдегидо-спиртом. Ее формула

$$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

Глюкоза применяется при отделке тканей, в производстве зеркал и в качестве лечебного средства.

Обычный *свекловичный сахар* $C_{12}H_{22}O_{11}$ относится к группе дисахаридов. Он содержится в сахарной свекле (до 15%), в сахарном тростнике, в соке березы, клена и некоторых фруктов.

В кислой среде при нагревании дисахариды подвергаются гидролизу, превращаясь в моносахариды:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Третью группу углеводов образуют полисахариды. Эти соединения во многом отличаются от моно- и дисахаридов: они не имеют сладкого вкуса и большинство из них нерастворимо в воде. Молекулы полисахаридов построены из повторяющихся звеньев $—C_6H_{10}O_5—$, поэтому состав их выражается общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$. К полисахаридам относятся такие вещества, как крахмал и клетчатка.

Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_x$ образуется в результате фотосинтеза в листьях растений. Он же откладывается «про запас» в клубнях, корневищах, зернах. В пищеварительном тракте человека и животных крахмал подвергается гидролизу и превращается в глюкозу, которая усваивается организмом.

В технике превращение крахмала в глюкозу осуществляется путем кипячения его в течение нескольких часов с разбавленной серной кислотой (способ Кирхгофа, стр. 355). Чтобы из полученного раствора удалить серную кислоту, к нему прибавляют мел, образующий с серной кислотой нерастворимый сернокислый кальций. Последний отфильтровывают и раствор упаривают. Получается густая сладкая масса, так называемая крахмальная патока, содержащая, кроме глюкозы, значительное количество других продуктов гидролиза крахмала. Патока применяется для

приготовления кондитерских изделий и для разных технических целей.

Если требуется получить чистую глюкозу, то кипячение крахмала ведут дольше, чем достигается более полное превращение его в глюкозу. Полученный после нейтрализации и фильтрования раствор сгущают, пока из него не начнут выпадать кристаллы глюкозы.

При нагревании сухого крахмала до 200—250° С происходит частичное разложение его и получается смесь менее сложных, чем крахмал, полисахаридов, называемая д е к с т р и н о м. Декстрин применяется для отделки тканей и приготовления клея. Превращением крахмала в декстрин объясняется образование блестящей корки на печеном хлебе, а также блеск накрахмаленного белья.

Целлюлоза, или *клетчатка,* $(C_6H_{10}O_5)_x$ является главной составной частью оболочек растительных клеток. Величина x в некоторых образцах целлюлозы составляет около 1500. Наиболее чистая природная целлюлоза — хлопковое волокно содержит 85—90% целлюлозы. В древесине хвойных деревьев целлюлозы содержится около 50%.

Значение целлюлозы очень велико. Достаточно указать, что огромное количество хлопкового волокна идет для выработки хлопчатобумажных тканей. Из целлюлозы получают бумагу и картон, а путем химической переработки — целый ряд разнообразных продуктов: искусственное волокно, пластические массы, лаки, бездымные пороха, этиловый спирт (см. стр. 455) и др.

Выделение целлюлозы из древесины производится в промышленности рядом способов. Наиболее распространенный из них заключается в обработке измельченной древесины при повышенных температурах и давлении раствором кислого сернистокислого кальция $Ca(HSO_3)_2$. При этом древесина разрушается, содержащийся в ней лигнин переходит в раствор, целлюлоза же остается в неизмененном виде. Затем целлюлозу отделяют от раствора, промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку. Целлюлозу, полученную описанным выше способом, часто называют с у л ь ф и т н о й ц е л л ю л о з о й.

Целлюлоза не растворяется в воде, эфире и спирте; она весьма стойка к действию разбавленных кислот, щелочей и слабых окислителей.

При непродолжительном действии на целлюлозу концентрированной серной кислоты клетчатка частично гидролизуется, превращаясь в так называемый а м и л о и д — вещество, близкое по свойствам к крахмалу. Если непроклеенную бумагу опустить на короткое время в концентрированную серную кислоту и затем сейчас же промыть, то образующийся амилоид склеивает волокна бумаги, делая ее более плотной и прочной. Так приготовляется п е р г а м е н т н а я б у м а г а.

При продолжительном действии на целлюлозу минеральных кислот она переходит в гидроцеллюлозу — смесь неизмененной

целлюлозы с продуктами ее разрушения и гидролиза. Более энергичное действие кислот приводит к гидролизу гидроцеллюлозы, конечным результатом которого является образование глюкозы.

В молекулах целлюлозы содержатся гидроксильные группы, поэтому из нее могут быть получены простые и сложные эфиры. Сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты (нитроцеллюлоза) идут на изготовление бездымного пороха, целлулоида, различного вида пленок (фото- и кинопленки), нитролаков и т. д. Из уксуснокислых эфиров целлюлозы (ацетилцеллюлозы) приготовляют негорючую фото- и кинопленку, различные прозрачные пластические массы и лаки.

Большое промышленное значение имеет химическая переработка целлюлозы в искусственное волокно *.

Производство искусственного волокна из целлюлозы осуществляется тремя способами: вискозным, ацетатным и медноаммиачным.

Для получения волокна по вискозному способу целлюлозу обрабатывают едким натром, а затем сероуглеродом. Образующуюся оранжевую массу, называемую ксантогенатом, растворяют в слабом растворе едкого натра, получая так называемую вискозу. Последнюю продавливают через специальные колпачки с мельчайшими отверстиями, так называемые фильеры, в осадительную ванну, состоящую из водного раствора серной кислоты. При взаимодействии с серной кислотой вискоза разлагается, отщепляя едкий натр и сероуглерод и образуя нити несколько измененной по составу клетчатки — гидратцеллюлозы. Эти нити представляют собой вискозное волокно.

Вискозный способ является наиболее распространенным методом получения искусственных волокон. Достаточно указать, что по этому способу в 1962 г. было получено 60% всего количества искусственного и синтетического волокна, произведенного в капиталистических странах.

При получении волокна по ацетатному способу раствор ацетата целлюлозы в ацетоне продавливается через фильеры навстречу теплому воздуху. Ацетон испаряется и струйки раствора превращаются в тончайшие нити — ацетатное волокно. В 1962 г. доля ацетатного волокна в общей выработке химических волокон в капиталистических странах составляла 9%.

Наименее распространенным способом является медноаммиачный, при котором используется характерное свойство целлюлозы — ее способность растворяться в аммиачном растворе окиси меди $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Из этого раствора действием кислот клетчатку выделяют в виде гидратцеллюлозы. Нити волокна получают продавливанием медноаммиачного раствора сквозь фильеры в осадительную ванну.

171. Амины, аминокислоты и белки. Амины по строению их молекул являются производными аммиака. Их можно рассматривать как продукты замещения одного, двух или всех трех атомов водорода в аммиаке углеводородными радикалами.

---

* Искусственным волокном называется волокно, получаемое путем химической переработки природных веществ (главным образом, целлюлозы), а синтетическим волокном — волокно, изготовляемое из специально синтезируемых химических материалов.

Ниже для сравнения приведены формулы аммиака и некоторых аминов:

$$\underset{\text{аммиак}}{:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-H} \qquad \underset{\text{метиламин}}{:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-CH_3} \qquad \underset{\text{диметиламин}}{:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{N}}-CH_3} \qquad \underset{\text{триметиламин}}{:\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{N}}-CH_3}$$

Сходство в строении определяет и сходство свойств. Подобно аммиаку, амины могут присоединять к себе протоны, отнимая их от других молекул. Например, от молекул воды или от молекул кислот:

$$H-O-H + :\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-CH_3 \rightarrow \underset{\text{гидроокись метиламмония}}{\left[H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-CH_3\right]^+ OH^-}$$

$$Cl-H + :\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-CH_3 \rightarrow \underset{\text{хлористый метиламмоний}}{\left[H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}-CH_3\right]^+ Cl^-}$$

Об одном из наиболее важных аминов — анилине $C_6H_5NH_2$ уже было сказано раньше (см. стр. 450—451).

Большое значение в природных процессах имеют **аминокислоты**, в молекулах которых содержатся аминогруппы $—NH_2$ и карбоксильные группы —COOH. Примером простейшей аминокислоты может служить *аминоуксусная кислота* $NH_2—CH_2—COOH$. Строение других природных аминокислот можно выразить формулой: $NH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH$, где R — углеводородный радикал.

Аминокислоты образуются при гидролизе белков, сложнейших органических соединений, без которых невозможна жизнь.

В состав белков входят углерод, водород, кислород, азот, а часто и другие элементы — сера, фосфор, железо. Молекулярные веса белков очень велики — от 15 000 до нескольких миллионов. Белки содержатся во всех тканях организмов, в крови, костях. Все энзимы (ферменты) представляют собой сложные белковые вещества. Кожа, волосы, шерсть, перья, рога, копыта, когти образованы белками.

Проблема строения и синтеза белков полностью пока еще не решена. В настоящее время установлено, что молекулы белков по-

строены из большого числа остатков 25—30 различных аминокислот, которые во многих белках связаны так:

```
     C   NH  CH   C    NH  CH
...╱ ‖ ╲ ╱ ╲ ╱ | ╲ ╱ ‖ ╲ ╱ ╲ ╱ | ╲ ╱...
   O CH  C  | NH‖ CH  C  | NH
     |   ‖ R    O |   ‖ R
     R   O        R   O
```

Указанную структуру имеют, в частности, белки шелка.

Полученные данные послужили предпосылкой для синтеза новых веществ, имеющих такие же связи между отдельными структурными единицами молекул, как и белки.

Так были получены синтетические полиамидные волокна — капрон и найлон, по некоторым свойствам превосходящие природный шелк.

Капрон является поликонденсатом аминокапроновой кислоты

$$NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$

Ниже изображена часть молекулы этого вещества:

$$—NH—(CH_2)_5—CO—NH—(CH_2)_5—CO—$$

Найлон, или анид, получается конденсацией двухосновной адипиновой кислоты $HOOC—(CH_2)_4—COOH$ и гексаметилендиамина $NH_2—(CH_2)_6—NH_2$.

Строение молекулы найлона может быть изображено следующим образом:

$$[—CO—(CH_2)_4—CO—NH—(CH_2)_6—NH—]_x$$

К полиамидным волокнам относится также волокно энант, получаемое поликонденсацией аминоэнантовой кислоты $NH_2—(CH_2)_6—COOH$.

Производство искусственных и синтетических волокон (получивших общее название — химические волокна) относится к тем отраслям химической промышленности, которые в последнее время развивались особенно быстро. Достаточно указать, что производство этих волокон только в капиталистических странах в 1962 г. достигло 3284,1 тыс. *т* и составило более 30% общего производства всех видов текстильного волокна. Для производства химических волокон характерна тенденция к непрерывному увеличению доли синтетических волокон. Если в 1955 г. из общего количества произведенных волокон синтетические волокна составляли 10,4%, то в 1962 г. их было выработано уже 30,9%.

В Советском Союзе производство искусственного волокна в 1940 г. составляло всего лишь 1,1 тыс. *т*. В послевоенные годы производство химических волокон всех видов резко возросло: в 1955 г. оно достигло 110,5 тыс. *т*, а в 1963 г. — 308 тыс. *т*. Так

как развитие промышленности искусственного и синтетического волокон имеет огромное значение для увеличения производства товаров народного потребления и различных видов промышленной продукции, Коммунистической партией и Советским правительством приняты все меры к значительному увеличению в ближайшие годы производства всех видов химических волокон, в особенности— наиболее ценных из них — синтетических волокон.

КРЕМНИЙ (Silicium); ат. вес 28,086

Кремний занимает место в четвертой группе периодической системы непосредственно под углеродом и является полным аналогом последнего. Подобно углероду, кремний может как отдавать, так и присоединять электроны; но его способность к присоединению электронов, а следовательно, и металлоидные свойства выражены несколько слабее, чем у углерода. Наиболее типичны для кремния те соединения, в которых он положительно четырехвалентен.

172. Кремний в природе. Получение и свойства кремния. Кремний — один из самых распространенных в природе элементов. Он составляет 26 вес. % доступной нашему исследованию части земной оболочки, занимая по распространенности второе место среди всех элементов. В природе кремний встречается только в соединениях: в виде двуокиси кремния SiO_2, называемой также кремневым ангидридом или кремнеземом, и в виде солей кремневой кислоты или силикатов. Наиболее широко распространены в природе алюмосиликаты, т. е. силикаты, в состав которых входит алюминий. К ним относятся полевые шпаты, слюды, каолин и др.

Как углерод, входя в состав всех органических веществ, является важнейшим элементом растительного и животного царства, так и кремний является главным элементом в царстве минералов и горных пород, образующих земную кору и состоящих почти исключительно из соединений кремния. Кроме земной коры, соединения кремния находятся еще в стеблях некоторых растений (например, хвощей, злаков и др.), в панцирях многих инфузорий и низших водорослей, в теле губок, в перьях птиц и в шерсти животных.

Свободный кремний может быть получен прокаливанием с магнием мелкого белого песка, который по химическому составу является почти чистым окислом кремния:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Образующийся при этом **аморфный кремний** имеет вид бурого порошка, плотность которого равна 2,0 *г/см³*.

Кремний несколько растворим в расплавленных металлах. При медленном охлаждении раствора кремния в цинке или в алю-

минии кремний выделяется в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической формы. Кристаллический кремний обладает стальным металлическим блеском. Точка плавления его 1420 °С, а плотность равна 2,42 *г/см*^{3}.

Совершенно чистый кремний почти не обладает электропроводностью. Однако даже при небольшом количестве примесей он становится электропроводным.

Кремний применяется главным образом в различных сплавах. Железо, содержащее 4% кремния, отличается большой магнитной проницаемостью и применяется для изготовления электрических трансформаторов. Богатые кремнием сплавы железа являются превосходным кислотоупорным материалом. Добавление кремния к некоторым алюминиевым и медным сплавам улучшает их свойства. Кремний применяется также в качестве восстановителя при получении некоторых металлов из их окислов.

Кремний высокой степени очистки применяют наряду с германием (см. § 224) в радиотехнической и электротехнической промышленности для изготовления полупроводниковых приборов.

В промышленности кремний получают восстановлением двуокиси кремния углем в электрических печах:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Полученный по этому способу кремний всегда содержит некоторое количество примесей. Значительно более чистый кремний образуется при восстановлении двуокиси кремния алюминием или при восстановлении четыреххлористого кремния $SiCl_4$ цинком. Весьма чистый кремний можно получить разложением четыреххлористого кремния на раскаленной танталовой ленте.

В химическом отношении кремний, особенно кристаллический, малоактивен; при обыкновенной температуре он непосредственно соединяется только с фтором. При нагревании аморфный кремний легко соединяется с кислородом, галогенами и серой.

Кислоты не действуют на кремний, но щелочи энергично реагируют с ним, выделяя водород и образуя соли кремневой кислоты:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$$

В присутствии следов щелочи, играющей роль катализатора, кремний вытесняет водород также и из воды. Эту реакцию можно представить протекающей в две стадии.

а) Щелочь растворяет кремний:

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$$

б) Образовавшаяся соль малодиссоциированной кремневой кислоты подвергается гидролизу:

$$K_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2KOH$$

Полученная в результате гидролиза щелочь взаимодействует с новыми порциями кремния.

Кремний хорошо растворим в смеси фтористоводородной и азотной кислот.

Если накаливать в электрической печи смесь песка и кокса, взятых в определенном соотношении, то получается соединение кремния с углеродом — карбид кремния SiC, носящее название к а р б о р у н д:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$$

Чистый карборунд — бесцветное кристаллическое вещество (плотность 3,2 *г/см³*), по твердости только несколько уступающее алмазу. Технический продукт обычно окрашен примесями в темно-серый цвет.

По своему внутреннему строению карборунд является как бы алмазом, в котором половина атомов углерода равномерно заменена атомами кремния. Каждый атом углерода находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы кремния; в свою очередь каждый атом кремния окружен подобным же образом четырьмя атомами углерода. Ковалентные связи, соединяющие все атомы в этой структуре, как и в алмазе, очень прочны. Этим объясняется большая твердость карборунда.

Карборунд получается в настоящее время в больших количествах и применяется для изготовления шлифовальных кругов и точильных камней, а также в качестве огнеупорного материала.

При высокой температуре кремний вступает в соединение со многими металлами, образуя так называемые с и л и ц и д ы. Например, при нагревании двуокиси кремния с избытком металлического магния восстанавливающийся кремний соединяется с магнием, образуя силицид магния Mg_2Si:

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$$

173. Соединения кремния с водородом и галогенами. При действии соляной кислоты на силицид магния Mg_2Si получается кремневодород SiH_4, подобный метану:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

Кремневодород SiH_4 — бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе и сгорающий с образованием двуокиси кремния и воды:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Кроме SiH_4, известен ряд других кремневодородов: Si_2H_6, Si_3H_8 и т. д., которые носят общее название с и л а н о в. Силаны аналогичны углеводородам, но отличаются от них малой стойкостью. Очевидно, что связь между атомами кремния гораздо менее прочна, чем связь между атомами углерода, вследствие чего цепи —Si—Si—Si— и т. д. легко разрушаются. Нестойка также

и связь кремния с водородом, что указывает на значительное ослабление металлоидных свойств у кремния.

Хлористый кремний $SiCl_4$ получается нагреванием смеси двуокиси кремния с углем в струе хлора:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

или хлорированием технического кремния. Он представляет собой жидкость, кипящую при 57,3 °C.

При действии воды хлористый кремний подвергается полному гидролизу с образованием кремневой и соляной кислот:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

Вследствие этой реакции при испарении $SiCl_4$ во влажном воздухе образуется густой дым; поэтому хлористый кремний применяют в военном деле в качестве дымообразователя.

Фтористый кремний SiF_4 образуется при взаимодействии фтористого водорода с двуокисью кремния:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Это — бесцветный газ с резким запахом.

Если пропускать фтористый кремний в воду, то получается раствор кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + \downarrow H_2SiO_3$$

Из концентрированного раствора при охлаждении выделяются кристаллы состава $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$.

Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 относится к числу сильных кислот. Степень ее диссоциации в 0,1 н. растворе равна 75%. Даже в очень малых концентрациях она является сильным дезинфицирующим средством. Соли кремнефтористоводородной кислоты — ф т о р о с и л и к а т ы в большинстве своем растворимы в воде. Фторосиликаты натрия и бария широко применяются для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Фторосиликат натрия применяется также при изготовлении различных эмалей. Фторосиликаты магния и цинка используются для придания водонепроницаемости цементу.

174. Двуокись кремния, кремневый ангидрид, или кремнезем, SiO_2. Наиболее характерным и стойким соединением кремния является двуокись кремния, называемая часто кремнеземом. Она встречается как в кристаллическом, так и аморфном виде.

К р и с т а л л и ч е с к а я д в у о к и с ь к р е м н и я находится в природе главным образом в виде минерала к в а р ц а. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах, носят название г о р н о г о х р у с т а л я (рис. 103). Горный хрусталь,

окрашенный примесями в лиловый цвет, называется аметистом, а в буроватый — дымчатым топазом. Но чаще кварц встречается в виде сплошных полупрозрачных масс, бесцветных или окрашенных в разные цвета. Одной из разновидностей кварца является кремень. К очень мелкокристаллическим разновидностям кварца относятся агат и яшма. Кварц входит также в состав многих сложных горных пород, например гранита, гнейса и др.

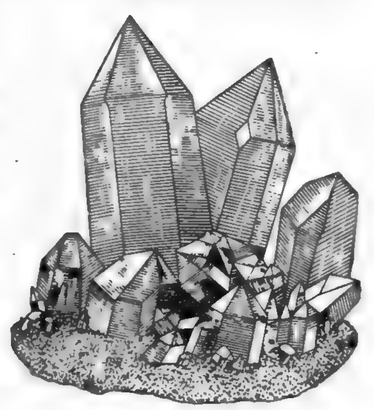


Рис. 103. Кристаллы горного хрусталя.

Из мелких зерен кварца состоит обыкновенный песок. Чистый песок — белого цвета, но чаще он бывает окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

Кристаллическая двуокись кремния очень тверда, нерастворима в воде и плавится только в пламени гремучего газа или в электрической печи, превращаясь в бесцветную жидкость. По охлаждении этой жидкости получается прозрачная стекловидная масса аморфной двуокиси кремния, по виду совершенно сходной с обыкновенным стеклом.

Аморфная двуокись кремния распространена в природе гораздо меньше, чем кристаллическая. Из аморфной двуокиси кремния построены панцири некоторых низших водорослей. Скопления таких панцирей образуют местами довольно большие залежи и известны под названием трепела (диатомита) или инфузорной земли. Искусственным путем двуокись кремния получается в виде белого аморфного легкоподвижного порошка при прокаливании кремневой кислоты.

Резкое различие в физических свойствах двуокиси кремния и двуокиси углерода объясняется тем, что последний состоит из отдельных молекул CO_2, тогда как первый представляет собой полимер $(SiO_2)_x$. Структуру этого полимера, например структуру кварца, можно изобразить следующим образом:

```
      |       |       |
      O       O       O
      |       |       |
 —O—Si—O—Si—O—Si—O—
      |       |       |
      O       O       O
      |       |       |
 —O—Si—O—Si—O—Si—O—
      |       |       |
      O       O       O
      |       |       |
```

Каждый атом кремния находится в центре тетраэдра, по углам которого расположены атомы кислорода; каждый из атомов кислорода в свою очередь связан с двумя атомами кремния. Чтобы разрушить кристалл кварца, надо разорвать большое число прочных связей кремния с кислородом. Этим обусловливается большая твердость кварца.

Кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на двуокись кремния. Плавиковая же кислота, как уже было указано, легко вступает с ней в реакцию, образуя фтористый кремний и воду:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Никакая другая кислота не действует подобным образом на окисел типичного металлоида.

175. Кремневые кислоты и их соли. Кремневый ангидрид является кислотным окислом, которому соответствует *ортокремневая кислота* H_4SiO_4. Эта кислота очень легко конденсируется с образованием высокомолекулярной *метакремневой кислоты* $(H_2SiO_3)_x$; упрощенная формула последней H_2SiO_3. Соли кремневых кислот называются кремнекислыми солями, или силикатами.

Силикаты калия и натрия получаются при сплавлении двуокиси кремния с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия, например:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2$$

Образующиеся при этом сплавы имеют вид стекловидных масс и в отличие от всех остальных силикатов растворяются в воде. Поэтому силикаты калия и натрия получили название растворимого стекла.

Приведенные выше формулы силикатов калия и натрия являются упрощенными. В действительности эти силикаты имеют переменный состав, выражаемый общей формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, где R означает калий или натрий.

Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых жидким стеклом, применяется для изготовления кислотоупорного цемента и бетона (см. § 178), для керосинонепроницаемых штукатурок по бетону, для пропитывания тканей, для приготовления огнезащитных красок по дереву, для химического укрепления слабых грунтов и т. д.

При действии соляной или серной кислоты на раствор силиката натрия или калия получается свободная метакремневая кислота, которая в зависимости от концентрации взятых растворов или выделяется из раствора в виде студенистого осадка (иногда при этом вся жидкость превращается в студень), или остается в растворе в коллоидном состоянии (см. § 180).

Реакцию образования кремневой кислоты можно выразить уравнением

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

Выделяющийся из раствора студенистый осадок кремневой кислоты содержит огромное количество воды, которая может быть удалена нагреванием. Однако таким путем никакой определенной кислоты, состав которой можно было бы выразить формулой, получить не удается: осадок постепенно теряет воду, пока, наконец, при прокаливании не превратится в чистый безводный кремневый ангидрид. Полагают, что кремневый ангидрид образует много различных кремневых кислот, отличающихся, подобно фосфорным кислотам, различным содержанием воды. На их существование указывает большое число разнообразных солей, которым соответствуют кислоты: $H_2SiO_3(SiO_2+H_2O)$, $H_4SiO_4(SiO_2+2H_2O)$, $H_4Si_3O_8(3SiO_2+2H_2O)$ и т. д.

Состав кремневых кислот можно выразить общей формулой: $m\mathrm{Si_3O_2} \cdot n\mathrm{H_2O}$, где m и n — целые числа. Кислоты, для которых $m > 1$, называются поликремневыми кислотами.

Пока с достоверностью установлено существование трех кремневых кислот — ортокремневой H_4SiO_4, метакремневой H_2SiO_3, точнее $(H_2SiO_3)_x$, и двуметакремневой $(H_2Si_2O_5)_x$. Когда при реакции выделяется кремневая кислота, то для выражения ее состава обычно пользуются упрощенной формулой метакремневой кислоты H_2SiO_3.

Если из студенистого осадка кремневой кислоты удалить бо́льшую часть воды (не доводя его, однако, до полного обезвоживания), то получается твердая, белая, слегка просвечивающая масса, пронизанная множеством тончайших пор и обладающая огромной адсорбционной способностью. Такой продукт называется силикагелем. Он изготовляется в больших количествах в промышленности и широко применяется для поглощения различных паров и газов, для очистки минеральных масел, как катализатор при химических реакциях и т. п. Силикагель используется также в качестве основы для нанесения катализаторов при получении серной кислоты контактным методом.

Кремневая кислота очень слабая, поэтому ее натриевая (Na_2SiO_3) и калиевая (K_2SiO_3) соли в растворах сильно гидролизованы и имеют щелочную реакцию.

Соли кремневой кислоты — силикаты чрезвычайно распространены в природе. Как уже упоминалось, земная кора состоит главным образом из кремнезема и различных силикатов. К природным силикатам принадлежат полевые шпаты, слюды, глины, асбест, тальк и многие другие минералы. Силикаты входят в состав целого ряда горных пород: гранита, гнейса, базальта, различных сланцев и т. д. Многие драгоценные камни, например изумруд, топаз,

аквамарин, представляют собой хорошо образованные кристаллы природных силикатов.

Состав природных силикатов выражается в большинстве случаев довольно сложными формулами. Ввиду сложности этих формул, а также недоказанности существования соответствующих поликремневых кислот принято писать их несколько иначе, чем обычные формулы солей.

Дело в том, что всякую соль кислородной кислоты можно рассматривать как соединение кислотного окисла с основным (или даже с двумя основными окислами, если это двойная соль). Например, $CaCO_3$ можно рассматривать как соединение CaO и CO_2, $Al_2(SO_4)_3$ — как соединение Al_2O_3 и $3SO_3$ и т. д. На этом основании при изображении состава силикатов обыкновенно пишут отдельно формулы кремневого ангидрида и всех окислов, образующих силикат, соединяя их точками.

Приведем формулы некоторых природных силикатов:
Каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, или $H_4Al_2Si_2O_9$.
Слюда белая $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$.
Асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$, или $CaMg_3Si_4O_{12}$.

Как уже указывалось ранее, силикаты, содержащие алюминий, называются а л ю м о с и л и к а т а м и. Самыми важными из них являются п о л е в ы е ш п а т ы.

В состав полевых шпатов, кроме окислов кремния и алюминия, входят еще окислы калия, натрия или кальция. Обыкновенный полевой шпат, или о р т о к л а з, содержит окись калия; состав его выражается формулой $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Преобладающий цвет полевых шпатов — белый или красный. Полевые шпаты встречаются в природе как в виде сплошных залежей, так и входящими в состав сложных горных пород.

К алюмосиликатам относятся также довольно известные минералы — с л ю д ы, отличающиеся способностью раскалываться на тонкие, гибкие листочки. Слюды имеют очень сложный состав и наряду с кремнием и алюминием содержат водород, калий или натрий; в состав некоторых слюд входят также кальций, магний и железо. Обычная белая слюда, большие прозрачные пластинки которой вследствие их тугоплавкости часто применяются для закрывания отверстий в различных печах, является силикатом калия и алюминия. Слюды, содержащие большое количество железа и магния, имеют черный цвет. Отдельно слюды встречаются не часто, но зато они входят в состав многих горных пород. Из кристалликов кварца, полевого шпата и слюды состоят самые распространенные сложные горные породы — г р а н и т ы и г н е й с ы.

На поверхности земли минералы и горные породы, соприкасаясь с атмосферой и подвергаясь механическому и химическому действию воды и воздуха, постепенно изменяются и разрушаются. Это разрушение, обусловленное совместной деятельностью воды и

воздуха, носит название выветривания. Особенное значение имеет разложение полевых шпатов, например ортоклаза. Вода, содержащая двуокись углерода, действует на ортоклаз таким образом, что K_2O отщепляется и, соединяясь с CO_2, дает поташ K_2CO_3; отщепляется также часть SiO_2, а остаток соединяется с водой и образует новый силикат — каолин, составляющий основу различных глин.

Разложение ортоклаза можно выразить уравнением

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + nH_2O = \\ = K_2CO_3 + 4SiO_2 \cdot (n-2)\,H_2O + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

Подобно полевым шпатам, но более медленно, разлагаются слюды.

Процесс превращения полевых шпатов и других алюмосиликатов в каолин называется каолинизацией. Так как полевые шпаты очень распространены, то в результате их разложения в природе образуются огромные количества глины.

Чистый каолин встречается сравнительно редко. Он имеет белый цвет и содержит лишь незначительную примесь кварцевого песка. Такой каолин используется для приготовления фарфора (см. стр. 479). Богатые залежи каолина имеются во многих местах Советского Союза, особенно в южной его части. Лучший каолин получают из месторождений Глуховского района УССР. Обыкновенная глина представляет собой смесь каолина с другими веществами, окрашивающими ее в желтовато-бурый или синеватый цвет. Некоторые сорта глин, интенсивно окрашенные окислами железа, применяются в качестве минеральных красок.

Соединения кремния играют важную роль в народном хозяйстве. Кремневый ангидрид и природные силикаты служат исходными материалами при производстве стекла, керамиковых изделий, фарфора и фаянса, строительных и вяжущих материалов. Все эти производства составляют большую отрасль народного хозяйства, носящую название силикатной промышленности.

176. Стекло. При нагревании смесей многих силикатов друг с другом или с двуокисью кремния получаются прозрачные аморфные сплавы, называемые стеклами.

Основное свойство всякого стекла, играющее главную роль при производстве стеклянных изделий, заключается в том, что, будучи расплавлено, оно при охлаждении не сразу затвердевает, а постепенно густеет, делается вязким и, наконец, превращается в твердую однородную прозрачную массу. Это, а также многие другие свойства стекла в значительной степени зависят от его состава. Изменяя не только составные части стекла, но и их оносительные количества, можно получать стекла, обладающие совершенно различными свойствами.

Обыкновенное оконное стекло, а также стекло, из которого приготовляется бо́льшая часть стеклянной посуды, употребляемой в домашнем обиходе (бутылки, стаканы и т. п.), состоит главным образом из силикатов натрия и кальция, сплавленных с двуокисью кремния. Состав такого стекла приблизительно выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Исходными материалами для его получения служат, однако, не сами силикаты, а белый песок, сода и известняк или мел. Смесь этих веществ сплавляют в регенеративных печах, нагреваемых обычно пламенем генераторного газа. При плавлении происходят следующие реакции:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Часто соду заменяют сульфатом натрия Na_2SO_4 и углем. Уголь восстанавливает сульфат натрия в сульфит натрия Na_2SO_3, который, вступая в реакцию с песком, образует силикат натрия:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 + CO_2$$

Стеклянные изделия приготовляют выдуванием, литьем, прессованием и вытягиванием. Выдувание стеклянных изделий еще недавно производилось исключительно силой легких рабочего и представляло очень тяжелый труд. В настоящее время стекольная промышленность в значительной мере механизирована. Существуют машины, изготовляющие простейшие стеклянные предметы (например, бутылки), а также машины для непосредственного получения листового стекла путем вытягивания из расплавленного стекла бесконечной стеклянной ленты.

Если при «варке» стекла заменить соду поташом, то получается тугоплавкое стекло. Оно применяется для изготовления посуды, способной выдерживать более сильное нагревание, чем посуда из обычного стекла.

При сплавлении двуокиси кремния с поташом и окисью свинца получается светлое тяжелое стекло, называемое хрусталем и содержащее силикаты калия и свинца. Такое стекло обладает большой лучепреломляющей способностью и при шлифовке приобретает сильный блеск; из него делают оптические стекла и художественную посуду.

Большое влияние на свойства стекла оказывает замена частиц кремневого ангидрида борным ангидридом B_2O_3 (см. § 219). Прибавление борного ангидрида увеличивает твердость стекла, делает его более стойким к химическим воздействиям и менее чувствительным к резким изменениям температуры. Из такого стекла изготовляется высококачественная химическая посуда.

Применяемый при варке обыкновенного стекла песок часто содержит примесь соединений железа, сообщающих стеклу зеленый оттенок. Чтобы предотвратить образование зеленого оттенка, к сплавляемой массе прибавляют ничтожные количества селена, вызывающие розовое окрашивание. Дополнительные цвета — розо-

вый и зеленый — дают в совокупности белый. Аналогично действует и двуокись марганца.

Иногда в сплавляемую стеклянную массу специально прибавляют те или иные вещества для получения окрашенных стекол. Так, например, окись хрома Cr_2O_3 сообщает стеклу зеленую окраску, двуокись марганца — красновато-лиловую, закись кобальта — синюю и т. д. В большинстве случаев цвет стекла зависит от образования окрашенных силикатов (железа, марганца, кобальта и др.). Но иногда он вызывается тем, что прибавленное вещество находится в стекле в чрезвычайно мелко раздробленном состоянии. Так, например, от прибавления ничтожного количества золота стекло приобретает рубиново-красный цвет, который обусловливается присутствием в стекле мельчайших, невидимых даже в микроскоп, частиц золота, выделяющихся при медленном охлаждении расплавленного стекла. Рубиновые стекла применяются при фотографических процессах, требующих красного освещения.

Начало производству цветных стекол в России было положено М. В. Ломоносовым, разработавшим и практически осуществившим способ получения цветного стекла, бисера, стекляруса, мозаичных смальт и ряда других веществ. Знаменитые мозаичные картины Ломоносова, сохранившиеся и до настоящего времени, составлялись из тысяч мелких кусочков разноцветных стекол (смальт), приготовленных по его рецептам. Для выработки цветного стекла Ломоносовым в 1775 г. был выстроен под Петербургом небольшой стекольный завод. На этом заводе производилась, кроме названных выше предметов, разноцветная стеклянная посуда и различные мелкие художественные изделия из стекла (запонки, табакерки, набалдашники для палок и т. п.). Несколько позднее окрашенные стекла и цветной хрусталь стали изготовлять по рецептам Ломоносова на казенном стекольном заводе в Петербурге.

Стекло обычно причисляют к веществам, нерастворимым в воде. Однако при продолжительном действии воды на обыкновенное натриевое стекло вода отчасти извлекает из него силикат натрия. Если, например, взболтать истертое в порошок стекло с водой и затем прибавить несколько капель фенолфталеина, то жидкость ясно окрашивается в розовый цвет, обнаруживая щелочную реакцию (вследствие гидролиза Na_2SiO_3).

Кроме перечисленных видов стекла, в основном представляющих собой сплавы различных силикатов с кремнеземом, большое значение имеет стекло, приготовленное прямо из расплавленного в электрической печи кварца.

Кварцевое стекло обладает многими преимуществами перед обыкновенным стеклом. Так как точка плавления кварца лежит около 1500 °С, то кварцевое стекло можно подвергать действию высокой температуры, оно при этом ничуть не размягчается. Кварцевое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи, которые обыкновенное стекло задерживает. Очень ценным качеством кварцевого стекла является его крайне ничтожный коэффициент расши-

рения. Это значит, что при нагревании или охлаждении объем кварцевого стекла почти не изменяется. Поэтому сделанные из него предметы можно сильно накалить и затем быстро опустить в холодную воду: они не растрескиваются.

Кварцевое стекло применяется для изготовления лабораторной посуды (тиглей, чашек, колб и др.) и в химической промышленности. В технике освещения кварцевое стекло используется для изготовления электрических ртутных ламп, свет которых содержит много ультрафиолетовых лучей. Ртутными лампами пользуются в медицине, для научных целей и особенно при киносъемках. Недостатками кварцевого стекла, препятствующими его широкому распространению, являются трудность обработки, хрупкость и высокая стоимость.

В обыкновенном стекле прохождению ультрафиолетовых лучей препятствуют содержащиеся в нем окислы железа, особенно Fe_2O_3. Этот недостаток стекла может быть устранен применением при его выплавке чистых исходных материалов. Таким путем получают увиолевое стекло, которое почти так же хорошо пропускает ультрафиолетовые лучи, как и кварцевое, но гораздо дешевле его и легче обрабатывается. Содержание в этом стекле окислов железа не превышает 0,02—0,08%. Увиолевое стекло применяется в медицине при облучении ультрафиолетовыми лучами и в некоторых случаях для изготовления оконного стекла.

Производство стекла составляет одну из крупнейших отраслей силикатной промышленности.

Вытягиванием расплавленного стекла через фильеры можно получать нити диаметром от 2 до 10 *мк* — так называемое стеклянное волокно. Стеклянное волокно не обладает хрупкостью, свойственной обыкновенному стеклу, и отличается очень большой прочностью на разрыв. Ткани из этого волокна негорючи, не проводят тепло и электрический ток, плохо проводят звук, химически стойки.

Ценные свойства получаемых из стеклянного волокна материалов позволяют широко использовать эти материалы в различных областях техники, особенно в электротехнической промышленности. Большое значение при этом имеет доступность и дешевизна основного сырья и несложная технология производства стеклянного волокна.

Путем сочетания стеклянного волокна с различными синтетическими смолами получают новые конструкционные материалы — стеклопластики. Стеклопластики в 3—4 раза легче стали, но не уступают ей по прочности, что позволяет с успехом заменять ими как металл, так и дерево в машиностроении, строительстве и т. п. Из стеклопластиков, например, изготовляют трубы, выдерживающие большое гидравлическое давление и не подвергающиеся коррозии. Стеклопластики находят все большее

применение в автомобильной, авиационной и судостроительной промышленности и во многих других отраслях народного хозяйства. Достаточно указать, что стеклопластики составляют в настоящее время более 90% всех выпускаемых за рубежом армированных пластических масс. Производство их является главным потребителем стекловолокна, выработка которого в капиталистических странах достигла 500 тыс. *т* в год.

177. Керамика. Под словом к е р а м и к а понимают различные изделия из глины. Выпускающая эти изделия к е р а м и ч е с к а я п р о м ы ш л е н н о с т ь включает в себя производство кирпича, черепицы, огнеупорных материалов, гончарной посуды, гончарных труб, изразцов (грубая керамика), а также производство фарфора и фаянса (тонкая керамика). Все эти производства основаны на способности глины давать с водой пластическое тесто, которое после обжигания превращается в твердую пористую массу, не размокающую в воде. Для повышения механической прочности изделий из глины к ней добавляют различные вещества, из которых главные кварц и полевой шпат.

Керамические изделия формуют из влажной глины или механическим путем, или вручную на гончарных станках, затем высушивают на воздухе или в специальных сушилках и обжигают в печах. При обжигании улетучивается вода, на которой была замешана глина, и вода, входящая в состав самой глины, вследствие чего глина становится пористой, несколько спекается и превращается в силикат алюминия $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Низкосортные керамические изделия, как-то: кирпичи, дренажные трубы, черепицу, цветочные горшки и т. п. — готовят на кирпичных заводах. Эти изделия изготавливаются из низкосортных глин и обжигаются при относительно низкой температуре (не выше 1000 °С); они пористы и могут впитывать много воды. Так же изготовляется простая гончарная посуда. Чтобы сделать посуду водонепроницаемой, ее покрывают г л а з у р ь ю, для чего в обжигательную печь бросают поваренную соль, пары которой вступают в реакцию с частью кремнезема, находящегося в изделиях. В результате этого процесса изделия покрываются стекловидным слоем легкоплавкого силиката.

Лучшие сорта керамики и ф а я н с делают из более чистых, не содержащих железа сортов глины и обжигают при более высокой температуре. Глазурь наносится путем покрытия уже обожженных изделий легкоплавкими смесями, в состав которых могут входить различные вещества (полевой шпат, борная кислота, двуокись олова и др.), и повторного обжига в печи.

Ф а р ф о р о в ы е и з д е л и я формуются из чистого, предварительно отмученного каолина, смешанного приблизительно с таким же количеством кварца и полевого шпата. Обжиг ведется при высокой температуре (около 1200 °С). После первого обжига изделия погружают в кашеобразную смесь тонко размолотого полевого шпата и воды, в которой они покрываются слоем полевого шпата, после чего их снова помещают в печь. При повторном обжиге изделия нагревают до температуры около 1400 °С, при которой полевой шпат в глазури и в основной массе плавится, почти целиком заполняя поры. Полученные изделия отличаются полупросвечивающей основной массой и плотной блестящей глазурью.

Фарфор был изобретен в Китае в глубокой древности, однако секрет его изготовления долгое время был неизвестен. В России фарфор впервые был получен в восемнадцатом веке Д. И. Виноградовым. Благодаря настойчивому, кропотливому труду Виноградова, который вместе с Ломоносовым провел большое количество опытов по изготовлению фарфоровой массы, полученный им фарфор не уступал по качеству китайскому.

178. Цемент. Одним из важнейших материалов, изготовляемых силикатной промышленностью, является цемент, потребляемый в огромных количествах при всевозможных строительных работах.

Цемент получается путем обжига глины с известняком до спекания. Для этого глину и известняк предварительно тщательно перемешивают в сухом или сыром виде, а затем подвергают сильному нагреванию. При обжиге цементной смеси карбонат кальция разлагается на двуокись углерода и окись кальция, которая вступает в реакцию с глиной, причем получаются силикаты и алюми-

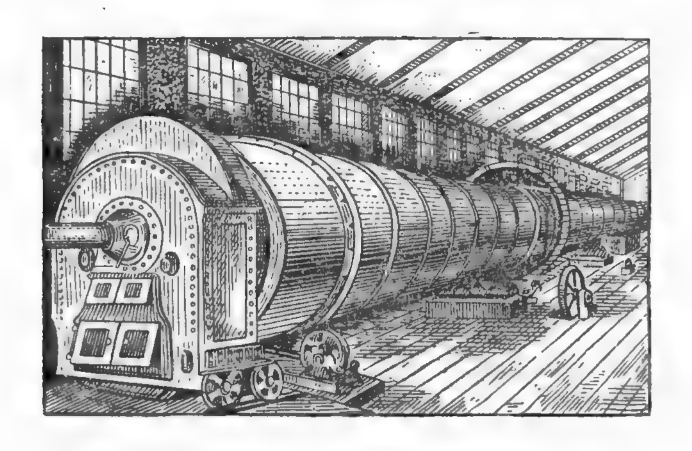


Рис. 104. Печь для обжига цемента.

наты кальция. В последних окись алюминия играет роль слабого кислотного окисла.

Обжигание цементной смеси производится в особых вращающихся цилиндрических печах. Такая печь (рис. 104) представляет собой огромную трубу из толстой листовой стали длиной от 40 до 150 *м*, диаметром 2,5—3,5 *м*, расположенную слегка наклонно и выложенную изнутри огнеупорным материалом. С одного конца в печь поступает цементная смесь, а с другого — вдувается горящая угольная пыль или распыленный мазут. Благодаря наклону и медленному вращению печи смесь постепенно передвигается навстречу пламени, к нижнему концу печи, и выходит из него в виде мелких зерен так называемого цементного к л и н к е р а. Клинкер размалывается в тонкий серовато-зеленый порошок, который поступает в продажу под названием с и л и к а т ц е м е н т а (прежнее название п о р т л а н д ц е м е н т).

Цементная смесь обыкновенно приготовляется искусственно из известняка и глины. Но местами в природе встречаются из-

вестково-глинистые породы — м е р г е л и, которые по составу как раз подходят к цементной смеси. Залежи мергелей, используемые для производства цемента, имеются, например, в горах, окружающих Новороссийск.

Химический состав цементов выражают обычно в процентах содержащихся в них окислов, из которых главными являются CaO, Al_2O_3, SiO_2 и Fe_2O_3. Весовое отношение окиси кальция к остальным трем окислам называется г и д р о м о д у л е м ц е м е н т а и характеризует его технические качества. Для иллюстрации приводим среднее содержание главных составных частей в различных сортах силикатцемента (в %):

CaO	62	Fe_2O_3	2,5
SiO_2	22	MgO	2,5
Al_2O_3	7,5	SO_3	1,5

В настоящее время установлено, что силикатцемент имеет следующий минералогический состав: трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$, двухкальциевый силикат $2CaO \cdot SiO_2$, трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.

При замешивании силикатцемента с водой получается тестообразная, через некоторое время отвердевающая масса. Переход ее из тестообразного состояния в твердое носит название «схватывания».

По современной теории, процесс затвердевания цемента протекает в три стадии. Первая стадия заключается во взаимодействии поверхностных слоев частичек цемента с водой по уравнению

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + (n-3)\,H_2O$$

Из содержащегося в цементном тесте раствора, насыщенного гидроокисью кальция, последняя начинает выделяться в аморфном состоянии и, обволакивая цементные зерна, превращает их в связанную массу. В этом состоит вторая стадия — собственно схватывание цемента. Затем начинается третья стадия — кристаллизация или начало твердения. Частицы гидроокиси кальция укрупняются, превращаясь в длинные игольчатые кристаллы, которые уплотняют аморфную массу силиката кальция. Вместе с тем происходит нарастание механической прочности цемента.

При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его обыкновенно смешивают с несколькими весовыми частями песка. Смесь цемента с песком и водой носит название ц е м е н т н о г о р а с т в о р а.

При смешивании цементного раствора с гравием, щебнем и т. п. получают б е т о н. Бетон имеет обширное применение: из него делают своды, арки, мосты, цистерны, бассейны, жилые дома и т. п. Сооружения из бетона с основой из железных балок и стержней носят название ж е л е з о б е т о н н ы х.

В царской России производилось сравнительно небольшое количество цемента. После Октябрьской революции непрерывно возрастающая потребность народного хозяйства в строительных материалах вызвала значительный рост цементной промышленности, особенно усилившийся в последние годы, в связи с обширной про-

граммой промышленного и жилищного строительства. На цементных заводах нашей страны было выработано цемента:

Годы	Млн. *т*
1913	1,8
1940	5,7
1953	16,0
1963	61,0

Кроме силикатцемента, у нас вырабатываются и другие виды цементов, в частности глиноземистый цемент и кислотоупорный цемент.

Глиноземистый цемент получают сплавлением тонко размолотой смеси боксита (природной окиси алюминия) с известняком. Сплавление производится в шахтных или специальных электрических печах. Глиноземистый цемент содержит в процентном отношении меньше окиси кальция, но больше окиси алюминия, чем силикатцемент. Примерный состав его: 40% CaO, 10% SiO_2 и 50% Al_2O_3. Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент затвердевает гораздо быстрее, чем силикатный. Кроме того, он лучше противостоит действию морской воды. Так как глиноземистый цемент гораздо дороже силикатцемента, то он применяется в строительстве лишь в специальных случаях.

Кислотоупорный цемент представляет собой смесь тонко размолотого кварцевого песка с «активным» кремнеземистым веществом, обладающим высокоразвитой поверхностью. В качестве такого вещества применяют или трепел, подвергнутый предварительно химической обработке, или искусственно полученную двуокись кремния. После прибавления к указанной смеси раствора силиката натрия получается пластичное тесто, превращающееся в прочную массу, противостоящую всем кислотам, кроме фтористоводородной.

Кислотоупорный цемент применяется главным образом в качестве вяжущего вещества при футеровке химической аппаратуры кислотоупорными плитками. В ряде случаев им заменяют более дорогой свинец.

179. Кремнийорганические соединения. Для кремния давно известно довольно большое число различных соединений, в которых атомы кремния химически связаны с атомами углерода. Эти соединения получили название кремнийорганических.

Кремнийорганические соединения долгое время не имели никакого практического значения.

В 1936 г. советский ученый К. А. Андрианов разработал метод синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений, положенный в основу промышленного способа получения ряда продуктов, обладающих весьма ценными свойствами.

Андрианов синтезировал сложные эфиры веществ, являющихся производными ортокремневой кислоты $Si(OH)_4$, в которой одна, две или три гидроксильные группы заменены углеводородными радикалами. Например:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\!-\!Si\!-\!O\!-\!CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\!-\!Si\!-\!O\!-\!CH_3 \\ | \\ O\!-\!CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} O\!-\!CH_3 \\ | \\ CH_3\!-\!Si\!-\!O\!-\!CH_3 \\ | \\ O\!-\!CH_3 \end{array}$$

При гидролизе этих эфиров должны были бы получаться соответствующие гидроксилсодержащие соединения кремния, но они тотчас же конденсируются с отщеплением молекул воды и образованием поликонденсатов. Например, вещества, получающиеся при гидролизе смеси $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ и $(CH_3)_3SiOCH_3$, могут далее конденсироваться согласно схеме

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\!-\!Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\boxed{H + HO}\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\boxed{H + HO}\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\boxed{H + HO}\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\!-\!Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!O \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -Si\!-\!CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 3H_2O$$

При небольшой степени конденсации (если молекулы содержат около десяти атомов кремния) получаются жидкости, применяемые в качестве смазочных масел. Их ценными свойствами являются: незначительное изменение вязкости в широком интервале температур и химическая стойкость к металлам. По сравнению с обычными смазочными материалами, представляющими собой смеси предельных углеводородов, они значительно более стойки к действию высоких температур.

При более высокой степени конденсации получаются вещества, имеющие характер смол. Такие смолы вследствие прочности связи Si—O весьма стойки к нагреванию и обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Они применяются для изоляции электропроводов там, где обычная изоляция ввиду высокой температуры может быстро разрушиться. На основе кремнийорганических смол получают каучукоподобные материалы, сохраняющие свою эластич-

ность при температурах от минус 60 до 200 °С и не разрушающиеся даже при 300 °С.

Кремнийорганические соединения успешно применяются для придания несмачиваемости стеклу, бумаге, тканям, строительным материалам и т. п.

КОЛЛОИДЫ

180. Кристаллоидное и коллоидное состояния веществ. Если в концентрированную соляную кислоту влить раствор силиката натрия, то выделяющаяся кремневая кислота не выпадает в виде осадка, но остается в растворе вместе с образующейся при реакции поваренной солью.

Соляную кислоту и поваренную соль можно удалить из полученного раствора следующим способом. Раствор помещают в цилиндр без дна, отверстие которого затянуто перепонкой из пергаментной бумаги или животного пузыря. Цилиндр погружают в более широкий сосуд с водой, в котором вода постоянно меняется (рис. 105). Поваренная соль и HCl свободно диффундируют сквозь перепонку в наружный сосуд, в то время как кремневая кислота не проникает через перепонку и остается в растворе. В результате в цилиндре оказывается чистый раствор кремневой кислоты.

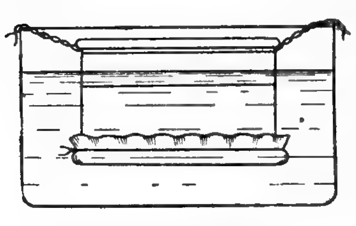


Рис. 105. Диализатор.

Способ разделения растворенных веществ, основанный на том, что одно из них не диффундирует сквозь перепонку, носит название *диализа*, а описанный прибор называется *диализатором*.

Кроме кремневой кислоты, многие другие растворенные вещества, например клей, желатина, яичный белок и пр., не могут проникать сквозь перепонку из пергаментной бумаги или пузыря.

В шестидесятых годах прошлого века явления диффузии растворенных веществ сквозь растительные и животные перепонки были подробно изучены английским химиком Грэмом. Он нашел, что все вещества, обладающие в растворе способностью к диффузии, в твердом виде имеют кристаллическое строение. Напротив, вещества, не способные диффундировать сквозь перепонки, — аморфны и при выделении их из раствора образуют бесформенную, до известной степени пластическую массу. На этом основании Грэм назвал первые *кристаллоидами*, а вторые — *коллоидами* (от греческого слова «колла» — клей).

Однако уже в 1869 г. русский ботаник И. Г. Борщов высказал предположение, что частицы некоторых коллоидов могут иметь

и кристаллическое строение. Дальнейшие исследования подтвердили это предположение и привели к заключению, что установленное Грэмом подразделение веществ на кристаллоиды и коллоиды должно быть изменено, так как не только удалось получить в виде кристаллов такие типичные коллоиды, как белок, но и многие несомненные кристаллоиды вроде поваренной соли были получены в виде коллоидов.

Наконец, было доказано, что одно и то же вещество в одних растворителях может проявлять себя как коллоид, а в других — как кристаллоид. Например, обыкновенное мыло, если оно растворено в воде, диффундирует чрезвычайно медленно и совершенно не проникает сквозь перепонку, т. е. является коллоидом, но в спиртовом растворе то же мыло обладает свойствами кристаллоида. Таким образом, резкая граница между кристаллоидами и коллоидами постепенно стерлась, и в настоящее время можно говорить только о кристаллоидном или коллоидном состоянии вещества, как мы говорим о его твердом или жидком состоянии.

Коллоидное состояние вещества играет очень важную роль не только в химии, но и в биологии, медицине и сельском хозяйстве, поэтому мы остановимся на нем несколько подробнее.

181. Дисперсные системы. Если разболтать в воде мелкий порошок какого-нибудь нерастворимого вещества, например глины, то более крупные частицы вскоре оседают на дно, мелкая же муть держится в воде во «взвешенном» состоянии очень долго, и жидкость иногда остается мутной в течение недель. Жидкости, в которых взвешены частицы твердого вещества, называются с у с п е н з и я м и.

Если в жидкости находятся во взвешенном состоянии мельчайшие капельки другой жидкости, то такая система носит название э м у л ь с и и. Эмульсию легко получить, сильно взбалтывая с водой какое-нибудь жидкое масло в присутствии веществ, понижающих его поверхностное натяжение. Обыкновенное молоко представляет собой эмульсию, состоящую из воды, в которой взвешены мельчайшие капельки жира.

Взвешенные в жидкости частицы могут быть отделены от нее фильтрованием. Обыкновенная фильтровальная бумага задерживает частицы до 5 *мк,* т. е. до 0,005 *мм* в диаметре, специально приготовленная бумага — до 1 *мк,* а глиняные фильтры задерживают частицы до 0,2 *мк.*

Пока в жидкости находятся твердые частицы диаметром более 0,1 *мк,* она представляется не вполне прозрачной и взвешенные частицы могут быть обнаружены в капле жидкости при помощи обыкновенного микроскопа.

Искусственным путем можно раздробить вещество на такие мелкие частицы, что содержащая их жидкость будет казаться совершенно прозрачной и однородной, хотя в действительности будет

неоднородна. Опустим, например, в дистиллированную воду две серебряные проволочки, соединив их с достаточно сильным источником электрического тока (рис. 106). При сближении концов проволочек под водой между ними образуется электрическая дуга и появляются буроватые облачка. Вскоре вся жидкость, оставаясь совершенно прозрачной, окрашивается в бурый цвет. Эта окраска зависит от мельчайших частичек серебра, распыленных в воде электрической дугой. Если вместо серебряных проволочек взять золотые, получается пурпурная жидкость, содержащая распыленные частицы золота. Полученные таким образом частицы не видны даже при самом сильном увеличении обыкновенного микроскопа, однако их присутствие можно обнаружить при помощи так называемого явления Тиндаля.

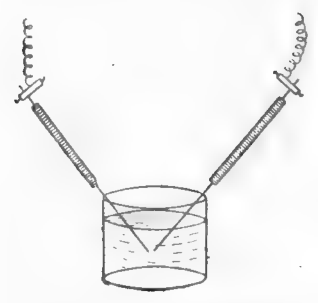


Рис. 106. Схема прибора для получения коллоидного раствора серебра.

Явление Тиндаля заключается в следующем. Если сквозь жидкость, в которой взвешены мельчайшие частицы, пропустить яркий пучок сходящихся лучей, например из проекционного фонаря, то в жидкости появляется светлый конус, видимый в темном помещении (рис. 107). Образование светлого конуса объясняется тем, что каждая взвешенная частица рассеивает падающие на нее лучи и таким образом как бы превращается в светящуюся точку, благодаря чему становится виден и весь путь лучей внутри жидкости.

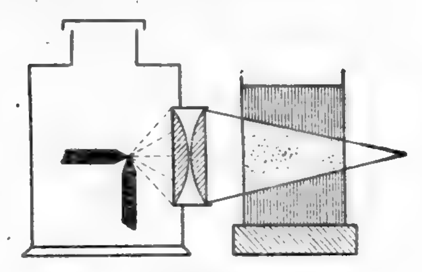


Рис. 107. Явление Тиндаля.

На использовании явления Тиндаля основано устройство прибора, называемого ультрамикроскопом; этот прибор позволяет обнаруживать в жидкости частицы диаметром меньше 0,1 *мк,* не видимые в обыкновенный микроскоп. Ультрамикроскоп отличается от обыкновенного микроскопа тем, что свет падает на изучаемую жидкость не снизу, а сбоку. Если жидкость совершенно однородна, то все поле зрения представляется темным, так как лучи не проникают в трубку микроскопа. Но если в жидкости взвешены мелкие частицы, например частицы серебра, распыленного электрической дугой, то рассеиваемые ими лучи попадают в наш глаз и на темном фоне видны светлые точки, находящиеся в беспорядочном движении (броуновское движение).

Если размеры частиц значительно меньше 0,1 *мк*, то отдельные частицы перестают быть видимы даже и в ультрамикроскоп, но все еще заметен пучок лучей, проходящих сквозь жидкость. Наконец, при размерах частиц около 1 *ммк* светорассеяние становится настолько ничтожным, что исчезает и это явление, и жидкость представляется совершенно однородной или, как говорят, «оптически пустой». Таковы, например, обыкновенные растворы различных веществ.

Всякая система, в которой одно вещество является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц в другом веществе, называется *дисперсной системой* (от латинского dispergere — рассеивать); раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а окружающее его вещество дисперсионной средой. Так, например, в случае суспензии глины в воде дисперсную фазу образуют частички глины, а дисперсионной средой является вода.

Дисперсные системы, как мы видели, могут различаться степенью дисперсности. Суспензии и эмульсии принадлежат к грубодисперсным системам, так как частицы их дисперсной фазы сравнительно велики. Наоборот, обыкновенные растворы являются системами с очень высокой, можно сказать, предельной степенью дисперсности, поскольку распределенное вещество раздроблено до молекул или ионов. В этом предельном случае уже не приходится говорить о дисперсной фазе, так как весь раствор представляет одну фазу. Промежуточное положение занимают дисперсные системы, в которых размеры распределенных частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще настолько малы, что могут быть обнаружены только при помощи ультрамикроскопа. Такие системы называются коллоидными растворами или золями.

Ближайшее изучение коллоидных растворов показывает, что между ними и обыкновенными или, как их называют, «истинными» растворами, с одной стороны, и суспензиями или эмульсиями, с другой стороны, нет резкой границы. Поэтому подразделение дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой на три указанных класса является условным. Границы между этими классами определяются приблизительно пределами видимости в обыкновенный микроскоп и в ультрамикроскоп.

Суспензии и эмульсии содержат частицы, видимые в обыкновенный микроскоп. Диаметр частиц больше 100 *ммк* (0,1 *мк*). Неоднородность системы обнаруживается невооруженным глазом.

Коллоидные растворы. Диаметр дисперсных частиц лежит в пределах от 100 до 1 *ммк*. Частицы различимы только в ультрамикроскоп; они беспрепятственно проходят через поры обыкновенных фильтров, но могут быть задержаны перепонками

из пергаментной бумаги, бычьего пузыря или специальными «ультрафильтрами». В проходящем свете коллоидные растворы представ-

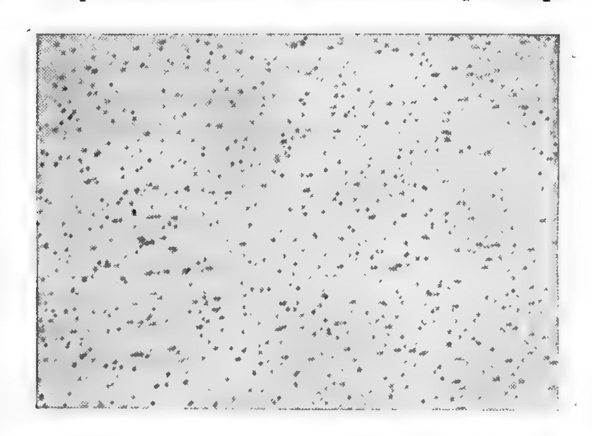


Рис. 108. Золь серебра (увеличение 1×18 000).

ляются совершенно прозрачными и однородными, в отраженном свете, особенно если размеры частиц приближаются к 100 *ммк*, — слегка мутноватыми.

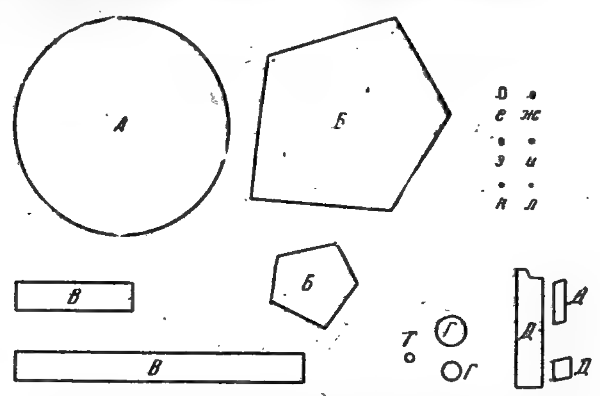


Рис. 109. Сравнительные размеры различных частиц:

А — эритроциты человеческой крови, диаметр около 7,5 *мк*; *Б* — обломки зерен крахмала, 3—8 *мк*; *В* — бациллы сибирской язвы, длина 4—10 *мк*; *Г* — кокки, длина 0,1—1 *мк*; *Д* — частицы суспензии каолина; *е, ж, з* — частицы суспензии золота, 0,075—0,2 *мк*; *и, к, л* — частицы коллоидного золота, 0,006—0,015 *мк*.

Современные электронные микроскопы, дающие увеличение в десятки и сотни тысяч раз, позволяют не только обнаруживать коллоидные частицы, но и определять их размеры и форму.

На рис. 108 показан золь серебра, сфотографированный при помощи электронного микроскопа.

Истинные растворы. Диаметр дисперсных частиц меньше 1 *ммк*. Частицы не могут быть обнаружены оптическим путем.

Расположив жидкие дисперсные системы по степени возрастания дисперсности входящих в их состав твердых или жидких частиц, получим следующий ряд:

Суспензии и эмульсии — 100 *ммк* — Коллоидные растворы — 1 *ммк* — Истинные растворы

возрастающая степень дисперсности →

Наглядное представление о размерах частиц различных дисперсных систем дает рис. 109.

182. Состав коллоидных частиц. Итак, коллоидные растворы отличаются от истинных растворов значительно бо́льшими размерами дисперсных частиц. В истинных растворах дисперсными частицами являются молекулы или ионы растворенного вещества, а в коллоидных растворах частицы представляют собой целые агрегаты, состоящие из многих молекул. Некоторое представление о величине этих агрегатов (числе образующих их молекул) дает определение относительной массы коллоидных частиц. Так, например, определение относительной массы частиц мыла, содержащихся в коллоидном растворе мыла в воде, приводит к величинам от 7000 до 15 000 углеродных единиц, смотря по концентрации растворов. Но то же мыло, растворяясь в спирте, образует истинный раствор, и определение температуры кипения такого раствора дает для мыла молекулярный вес 306, соответствующий формуле $C_{17}H_{35}COONa$, полученной на основании анализа. Следовательно, те частички мыла, которые содержатся в коллоидном растворе, представляют собой группы из 20—50 молекул каждая. Точно так же и частицы металлов, содержащиеся в коллоидных растворах, подобных полученным распылением серебра в воде, оказываются состоящими из десятков и сотен атомов, тогда как молекулы металлов в парообразном состоянии или в ртутном растворе состоят только из одного атома.

В некоторых случаях уже сами молекулы настолько велики, что могут образовать коллоидный раствор, не соединяясь в более крупные агрегаты. Например, масса молекулы красного вещества кровяных шариков — гемоглобина равна приблизительно 68 100 углеродных единиц, молекулярные же веса некоторых других белков достигают нескольких миллионов единиц.

183. Получение коллоидных растворов. Коллоидные растворы могут быть получены различными методами.

Некоторые вещества, обладающие сложным составом и большими молекулами, как, например, белок, желатина, гуммиарабик,

образуют коллоидные растворы уже при длительном соприкосновении с водой. Другие можно превратить в коллоидное состояние путем растирания с жидкостью. Грубые частицы можно также измельчать до коллоидных размеров в так называемых коллоидных мельницах. Эти мельницы широко применяются на практике при изготовлении различных красок, наполнителей для бумаги и резины, в фармацевтической промышленности, в пищевой промышленности и т. д. Дроблением веществ на коллоидных мельницах можно получить частицы диаметром, равным 0,01 *мк*.

Указанные методы основаны на превращении крупных частиц в более мелкие и потому получили название дисперсионных методов. Но можно идти и противоположным путем, создавая условия, при которых простые молекулы соединяются в более крупные агрегаты, не переходящие, однако, известного предела. Такие методы называются конденсационными; в основе их лежат химические реакции, протекающие в водных растворах. Соответственно регулируя условия реакций, во многих случаях можно добиться, чтобы образующееся при реакции нерастворимое вещество выделялось в виде коллоидных частиц того или иного размера, и таким образом получить коллоидный раствор. Так, например, описанный выше коллоидный раствор золота легко получить восстановлением хлорного золота формалином.

Нальем в пробирку дистиллированной воды и прибавим к ней несколько капель 1%-ного раствора хлорного золота. Нагрев раствор до кипения, вольем в него 2—3 *мл* очень слабого раствора формалина. Жидкость приобретает красивый пурпурный цвет вследствие выделения коллоидных частиц золота:

$$2AuCl_3 + 3HC\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + 3H_2O = 2Au + 6HCl + 3HC\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

Конечно, золото выделяется в этом случае сначала в виде отдельных атомов, которые, однако, сейчас же связываются в более крупные агрегаты.

Приведем еще примеры образования коллоидных растворов при химических реакциях.

1. Нагреем в стакане до кипения некоторое количество дистиллированной воды и будем прибавлять к ней по каплям раствор хлорного железа $FeCl_3$.

Вследствие гидролиза большая часть хлорного железа превращается в гидроокись железа:

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Одновременно получается некоторое количество основной соли $FeOCl$.

Хотя гидроокись железа нерастворима в воде, но при этих условиях она не выпадает в осадок, а остается в растворе в виде мельчайших частиц. Получается прозрачный золь $Fe(OH)_3$, имеющий окраску крепкого чая.

2. В раствор мышьяковистой кислоты будем пропускать некоторое время сероводород:

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$$

Получается прозрачный золотисто-желтый золь сульфида мышьяка.

3. Коллоидный раствор можно также получить, пропуская сероводород в раствор рвотного камня (виннокислый антимонил калия $KSbC_4H_4O_6$). В этом случае получается красно-желтый золь сульфида сурьмы Sb_2S_3.

К конденсационным методам должен быть отнесен и метод получения золей металлов при помощи электрической дуги. Изучение этого явления показало, что при проскакивании искры металл непосредственно превращается в пар, состоящий из отдельных атомов; образование же коллоидных частиц металла происходит уже в результате конденсации пара.

184. Стойкость коллоидных растворов. Как и молекулы истинных растворов, коллоидные частицы золей находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения (броуновское движение). Хотя интенсивность этого движения быстро уменьшается с увеличением размеров частиц, но в случае коллоидных растворов она еще достаточно велика, чтобы противодействовать силе тяжести и не дать возможности коллоидным частицам оседать на дно, как это происходит в более грубых суспензиях. Казалось бы, что именно вследствие движения коллоидные частицы должны постоянно сталкиваться друг с другом и слипаться в более крупные агрегаты, что неизбежно привело бы к осаждению частиц и разрушению золя. Между тем коллоидные системы довольно стойки и во многих случаях могут сохраняться годами, не подвергаясь видимым изменениям. Очевидно в них действуют какие-то силы, препятствующие укрупнению частиц и разрушению золей. Такими силами являются электрические заряды коллоидных частиц.

Если в коллоидный раствор опустить два электрода, соединенные с полюсами источника тока достаточно высокого напряжения, то коллоидные частицы начинают медленно передвигаться к аноду или к катоду. Это явление, открытое еще в 1809 г. профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом, носит название э л е к т р о ф о р е з а, т. е. электрического переноса частиц. Передвижение коллоидных частиц под действием тока свидетельствует о том, что они несут определенные электрические заряды. Положительно заряженными оказываются частицы гидроокисей металлов, многих органических красок, гемоглобина и др.; отрицательно заряжены частицы металлов, серы, сульфидов, гуммиарабика.

Происхождение этих зарядов объясняется адсорбцией коллоидными частицами находящихся в растворе ионов. В большинстве случаев образование коллоидных частиц происходит в среде, содержащей какой-нибудь электролит, и если частицы обладают способностью адсорбировать по преимуществу или даже исключительно ионы одного типа, т. е. или катионы, или анионы, то вместе с тем они приобретают и заряды ионов. Так, например, коллоидные частицы сульфида мышьяка, образующиеся при действии сероводорода на раствор мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, адсорбируя из раствора ионы HS′, превращаются в огромные отрицательно заряженные анионы, состав которых можно изобразить следующей условной формулой:

$$\{[As_2S_3]_m \cdot xHS'\}$$

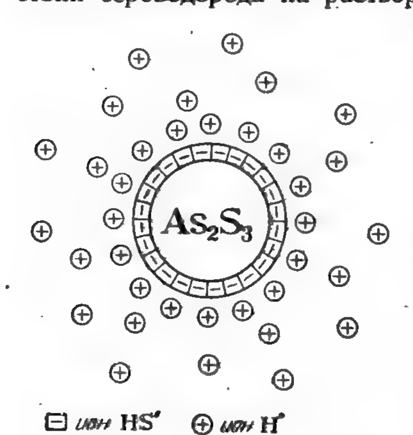


Рис. 110. Структура мицеллы As_2S_3.

Понятно, что заряженные коллоидные частицы могут существовать в растворе только при условии одновременного присутствия противоположно заряженных ионов, называемых противоионами. В данном случае противоионами являются ионы водорода.

Система, состоящая из заряженной коллоидной частицы и уравновешивающих ее ионов, получила название мицеллы. Структура ее показана на рис. 110.

Мицелла сульфида мышьяка может быть представлена так:

$$\{[As_2S_3]_m \cdot xHS'\} + xH^{\cdot}$$

При пропускании тока отрицательно заряженные ионы мицелл направляются к аноду, где и выделяются постепенно в виде желтого сульфида мышьяка. Тщательные анализы всегда обнаруживают в нем присутствие некоторого избытка серы против того количества, которое отвечает формуле As_2S_3. В то же время у катода можно констатировать выделение водорода.

Подобно частицам сернистого мышьяка, заряжаются коллоидные частицы и в других растворах. Например, раствор золота, полученный распылением металлического золота в воде, содержит коллоидные анионы $\{[Au]_n \cdot xOH'\}$, образующиеся вследствие адсорбции гидроксильных ионов воды; коллоидный раствор гидроокиси железа, полученной путем гидролиза хлорного железа, содержит коллоидные катионы $\{[Fe(OH)_3]_m \cdot xFeO^{\cdot}\}$ или $\{[Fe(OH)_3]_m \cdot xFe^{\cdot\cdot\cdot}\}$ и т. д.

Способностью коллоидных частиц адсорбировать ионы объясняется стойкость коллоидных растворов. Адсорбированные ионы сообщают частицам электрические заряды одного и того же знака, которые препятствуют сближению частиц и слиянию их в более крупные агрегаты. Кроме того, заряженные коллоидные частицы и противоионы могут быть сильно сольватированы в растворе, что также препятствует тесному соприкосновению и слипанию коллоидных частиц.

Механизм образования коллоидных растворов при химических реакциях можно представить себе следующим образом.

Получающиеся в результате реакции молекулы нерастворимого вещества, например гидроокиси железа $Fe(OH)_3$, тотчас же начинают слипаться друг с другом, образуя все более и более крупные частицы. Обыкновенно укрупнение происходит очень быстро (практически почти мгновенно) и приводит к образованию осадка. Но при подходящих условиях частицы на определенной стадии роста начинают адсорбировать находящиеся в растворе ионы, благодаря чему приобретают тот или иной заряд. Появление заряда на частицах препятствует их дальнейшему росту или, во всяком случае, сильно замедляет его, и частицы остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор.

185. Коагуляция. Поскольку стойкость коллоидных растворов обусловлена наличием у коллоидных частиц электрических зарядов и сольватных оболочек, очевидно, что всякая причина, вызывающая уменьшение или уничтожение этих зарядов, должна понижать устойчивость коллоидных растворов, способствуя слипанию частиц и образованию более крупных агрегатов. Процесс укрупнения коллоидных частиц носит название *коагуляции* или *свертывания*. Очень медленно он происходит во всяком коллоидном растворе. Когда же частицы достигнут определенных размеров, начинается быстрое осаждение их, или *седиментация*.

Основным методом ускорения коагуляции является прибавление к коллоидному раствору небольших количеств различных электролитов. Введение электролита в раствор сильно повышает общую концентрацию находящихся в нем ионов, что создает благоприятные условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака. Таким образом, первоначальный заряд частиц уменьшается или совсем нейтрализуется, и происходит быстрая коагуляция золя.

Возьмем, например, коллоидный раствор сульфида мышьяка As_2S_3, представляющий собой прозрачную светло-желтую жидкость, и прибавим к нему соляной кислоты или раствора какой-нибудь соли: сейчас же происходит коагуляция и из жидкости выделяется сульфид мышьяка в виде желтого осадка. Аналогичным образом можно вызвать коагуляцию и в других коллоидных растворах.

Не только частицы, находящиеся в коллоидных растворах, но и более грубые частицы суспензий всегда являются заряженными. Поэтому прибавление электролитов к суспензиям способствует их быстрому осаждению. Образование дельт у устьев рек при впадении их в море может быть объяснено осаждением взвешенных частиц глины и песка при смешении речной воды с соленой морской водой.

Коагуляция может быть вызвана не только электролитами, но и другими коллоидами, частицы которых несут противоположный заряд. Так, например, если слить раствор сульфида мышьяка с раствором гидроокиси железа, то, хотя между этими веществами не протекает никакой химической реакции, сейчас же выпадает осадок: положительно и отрицательно заряженные частицы соединяются вместе — происходит взаимная коагуляция коллоидов. Это же явление часто можно наблюдать при смешивании различных цветных чернил, обыкновенно представляющих собой коллоидные растворы органических красителей. Если один краситель заряжен положительно, а другой — отрицательно, то смешивание вызывает образование хлопьевидного осадка, а жидкость над ним почти обесцвечивается.

Коагуляция одних коллоидов другими нашла очень важное применение при очистке питьевой воды. Отстойные бассейны и фильтры из песка и кокса, применяемые для очистки речной воды перед направлением ее в водопроводные трубы, не задерживают частиц тонких суспензий и коллоидно растворенных веществ, имеющихся в большом количестве во всякой природной воде. В большинстве случаев эти частицы заряжены отрицательно. Чтобы коагулировать их, пользуются положительно заряженным золем гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$. Практически это осуществляется следующим образом: к воде в отстойном бассейне прибавляют рассчитанное количество сульфата алюминия, часть его вступает в реакцию с находящимися в воде карбонатами кальция и магния и превращается в карбонат алюминия, который сейчас же подвергается полному гидролизу; часть же непосредственно гидролизуется водой. В результате получается золь гидроокиси алюминия, коагулирующий находящиеся в воде коллоиды и образующий вместе с ними осадок, не проходящий сквозь фильтр.

Действие электролитами является хотя и главным, но не единственным методом коагулирования золей. Многие золи коагулируют при нагревании. Нагревание увеличивает скорость движения коллоидных частиц и в то же время уменьшает адсорбцию ионов, а следовательно, и величину зарядов коллоидных частиц, что способствует их слипанию при столкновениях. Так, например, если нагреть до кипения золь сульфида мышьяка, то сейчас же выпадает желтый осадок As_2S_3. Общеизвестно свертывание яичного белка при нагревании, свертывание молока и т. п. Наконец, все способы

концентрирования золей (испарение растворителя, вымораживание его и др.) также приводят к коагуляции.

186. Лиофильные и лиофобные коллоиды. Выпадающие при коагуляции коллоидов осадки могут иметь весьма различное строение. Одни коллоиды образуют студенистые осадки, удерживающие огромное количество растворителя, другие осаждаются в виде порошков или хлопьев, почти не увлекая с собой растворителя. На этом основании первые называют лиофильными коллоидами, вторые — лиофобными *. В частности, когда растворителем является вода, то говорят о гидрофильных и гидрофобных коллоидах. К гидрофильным коллоидам относятся белковые вещества, клей, крахмал, кремневая кислота и вообще высокомолекулярные соединения, к гидрофобным — коллоидные металлы, сульфиды металлов и др. Гидроокиси металлов занимают некоторое промежуточное положение между этими двумя классами.

Различие между лиофильными и лиофобными коллоидами проявляется во многих отношениях:

1) Золи лиофильных коллоидов обладают значительно большей вязкостью, чем чистый растворитель, тогда как вязкость золей лиофобных коллоидов почти не отличается от вязкости чистого растворителя.

2) Коагуляция лиофильных коллоидов, как правило (но не всегда), представляет собой обратимый процесс. Осадок лиофильного коллоида снова переходит в золь после устранения причины, вызывавшей коагуляцию. Наоборот, осадок лиофобного коллоида обычно не растворяется при обработке его новым количеством растворителя.

3) Золи лиофильных коллоидов значительно более устойчивы, чем золи лиофобных коллоидов. В то время как последние коагулируют уже в присутствии малых количеств электролита, для коагуляции лиофильных коллоидов требуется прибавление значительных количеств электролитов. В этом случае процесс обыкновенно называется высаливанием. Примером может служить высаливание мыла из коллоидного раствора его в воде.

Большая устойчивость золей лиофильных коллоидов обусловлена их способностью к сольватации. Влияние сольватации на стойкость лиофобных коллоидов сравнительно невелико и проявляется главным образом в сольватации их противоионов. У лиофильных же коллоидов сольватирована вся частица, что, вероятно, обусловлено не просто электростатическим притяжением молекул дисперсионной среды, а более глубоким взаимодействием между ними и дисперсной фазой, так же как и в молекулярных раство-

* От греческих слов «лио» — растворяю, «филео» — люблю, «фобос» — страх.

рах. Таким образом, частицы лиофильного коллоида окружены плотной сольватной оболочкой, препятствующей им соединяться друг с другом. Чтобы вызвать коагуляцию, нужно разрушить эти сольватные оболочки, что достигается прибавлением большого количества электролита. Ионы последнего сами сольватируются, отнимая молекулы растворителя от частиц коллоида, и тем самым вызывают его коагуляцию. Разрушение сольватной оболочки может быть вызвано и иными способами. Например, коагуляция золя клея вызывается добавкой к нему спирта, также связывающего молекулы воды. Вообще можно сказать, что главным фактором стойкости лиофобных коллоидов является заряд частиц, а лиофильных — сольватация.

Замечательно, что легко коагулирующие золи лиофобных коллоидов можно сделать очень стойкими к электролитам, прибавив небольшое количество какого-нибудь лиофильного коллоида, например желатины, гуммиарабика и т. п. Такое же «защитное» действие оказывают лиофильные коллоиды и на суспензии, частицы которых в присутствии лиофильного коллоида осаждаются чрезвычайно медленно.

Это важное явление «коллоидной защиты» можно иллюстрировать следующим опытом.

В две пробирки нальем разбавленной соляной кислоты и прибавим в одну из них немного раствора желатины. Затем вольем в обе пробирки раствора азотнокислого серебра и хорошенько взболтаем. В пробирке без желатины после взбалтывания образуются характерные творожистые хлопья хлористого серебра; в другой пробирке вся жидкость становится мутной, но никакого выделения осадка не происходит. Благодаря присутствию желатины мельчайшие частицы хлористого серебра не соединяются в хлопья, а остаются в растворе в состоянии тончайшей суспензии.

На этом принципе основано приготовление фотографических броможелатинных пластинок, желатинный слой которых содержит очень тонкую суспензию бромистого серебра.

Механизм коллоидной защиты состоит, по-видимому, в том, что лиофильный коллоид обволакивает частицы лиофобного коллоида, препятствуя проникновению к ним ионов и образованию крупных агрегатов.

187. Образование студней. Золи многих лиофильных коллоидов способны при известных условиях коагулировать таким образом, что весь золь целиком превращается в довольно плотную массу, носящую название студня или геля. Такой процесс называется застудневанием или желатинизацией. Общеизвестным примером может служить желатина, 2—3%-ный раствор которой в теплой воде при стоянии превращается через некоторое время в довольно плотный студень. При нагревании студень снова переходит в золь.

Подобные же студни образуют коллоидные растворы кремневой кислоты с той только разницей, что в этом случае коагуляция является необратимой.

Согласно современным взглядам, студни образуются высокомолекулярными соединениями, молекулы которых могут соединяться друг с другом в длинные цепочки или нити. Переплетение этих нитей создает ажурную пространственную решетку или сетку (скелет студня), ячейки которой заполнены жидкостью (рис. 111). Такая структура и сообщает студню свойства твердого вещества. Соединение частиц в сетку может быть настолько непрочным, что иногда достаточно встряхнуть студень, чтобы разрушить его структуру и получить золь.

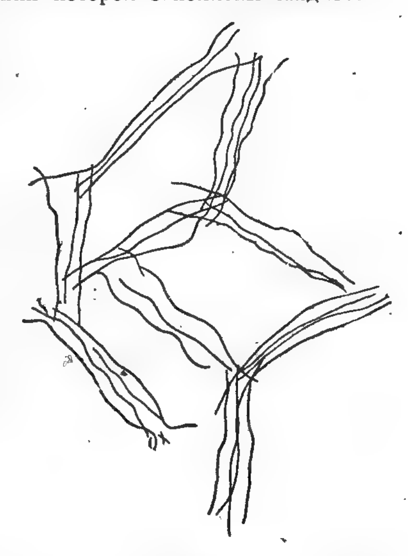


Рис. 111. Схема строения студня.

Понятно, что для застудневания всего золя целиком нужна достаточная концентрация коллоида, так как он должен связать весь имеющийся в наличии растворитель. В этом отношении коллоиды, образующие студни, сильно различаются между собой. Так, желатина дает студень при концентрации 1—1,5%, агарагар — при концентрации всего 0,25%, другие коллоиды — при более высоких концентрациях.

На застудневание очень сильно влияет температура. Например, совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный студень желатины при нагревании до 40—50 °С быстро разжижается, переходя в золь.

Консистенция студня сильно зависит от содержания в нем растворителя. Например, студень кремневой кислоты, содержащий 94—97% воды, имеет вид желе и дрожит при сотрясении; содержащий 90—92% режется ножом, а содержащий 75% делается ломким.

С течением времени студни могут подвергаться глубоким изменениям, сокращаясь в объеме и выделяя из себя жидкость. Это явление носит название с и н е р е з и с а и наблюдается при многих процессах обыденной жизни. Хорошо известным примером синерезиса является «отсекание» простокваши сывороткой.

При высыхании одни студни мало изменяются в объеме, их скелет как бы сохраняется, но становится более жестким и весь студень превращается в хрупкую массу, которую легко можно истолочь в порошок. Такие студни обычно содержат много пор и, подобно углю, могут быть использованы как хорошие адсорбенты.

К ним относится, например, высушенный студень кремневой кислоты — силикагель (см. § 175). Другие студни, например студни желатины, различных белков, каучуков и т. п., наоборот, сильно сжимаются при высушивании, но после этого могут сгибаться, не разрываясь. Такие студни называются эластичными.

Замечательной особенностью эластичных студней является их способность набухать, т. е. поглощать жидкости, сильно увеличиваясь в объеме и производя при этом огромное давление. Иногда поглощение жидкости студнем идет лишь до известного предела, после чего набухание приостанавливается (например, древесина). В других случаях (например, клей или желатина в горячей воде) студень набухает неограниченно и в конце концов переходит в золь.

Изучение свойств вещества в коллоидном состоянии имеет огромное практическое значение. С коллоидами приходится иметь дело в самых разнообразных отраслях промышленности и техники. Таковы, например, кожевенная, резиновая, текстильная, мыловаренная, стекольная, фотографическая, керамическая отрасли промышленности, производство искусственного волокна, пластических масс и др. Во многих из этих производств коллоидно-химические исследования способствовали существенному улучшению технологических процессов.

ГЛАВА XVIII

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Приступая к изучению металлов, мы остановимся вначале на общих свойствах металлов и способах их получения из природных соединений, а затем уже будем рассматривать отдельные металлы в порядке их расположения по группам периодической системы.

188. Физические свойства металлов. С внешней стороны металлы, как известно, характеризуются прежде всего особым «металлическим» блеском, который обусловливается их способностью сильно отражать лучи света. Однако этот блеск наблюдается обыкновенно только в том случае, когда металл образует сплошную компактную массу. Правда, магний и алюминий сохраняют свой блеск, даже будучи превращенными в порошок, но большинство металлов в мелко раздробленном виде имеет черный или темно-серый цвет. Затем типичные металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью, причем по способности проводить тепло и ток располагаются в одном и том же порядке: лучшие проводники — серебро и медь, худшие — свинец и ртуть. С повышением температуры электропроводность металлов падает, при понижении температуры, наоборот, увеличивается.

Очень важным свойством металлов является их сравнительно легкая механическая деформируемость. Металлы пластичны, они хорошо куются, вытягиваются в проволоку, прокатываются в листы и т. п.

Характерные физические свойства металлов находятся в связи с особенностями их внутренней структуры. Согласно современным воззрениям, кристаллы металлов состоят из положительно заряженных ионов и свободных электронов, отщепившихся от соответствующих атомов. Весь кристалл можно себе представить в виде пространственной решетки, узлы которой заняты ионами, а в промежутках между ионами находятся легкоподвижные электроны. Эти электроны постоянно переходят от одних атомов к другим и вращаются вокруг ядра то одного, то другого атома. Так как электроны не связаны с определенными ионами, то уже под влиянием небольшой разности потенциалов они начинают перемещаться в определенном направлении, т. е. возникает электрический ток. Таким образом, высокая электропроводность металлов объясняется присутствием в них свободных электронов («электронного газа»).

Если принять во внимание, что находящиеся в узлах решетки ионы также не являются абсолютно неподвижными, а могут совершать небольшие колебания, то легко понять причину уменьшения электропроводности при нагревании. С повышением температуры колебательные движения ионов усиливаются, вследствие чего перемещение электронов между ними затрудняется.

Наличием свободных электронов обусловливается и высокая теплопроводность металлов. Находясь в непрерывном движении, электроны постоянно сталкиваются с ионами и обмениваются с ними энергией. Поэтому колебания ионов, усилившиеся в данной части металла вследствие нагревания, сейчас же передаются соседним

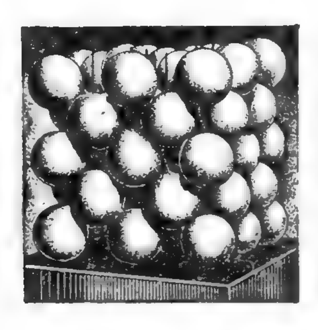


Рис. 112. Куб из плотно упакованных шаров.

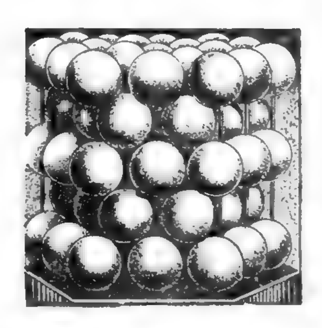


Рис. 113. Призма из плотно упакованных шаров.

ионам, от них — следующим и т. д., и тепловое состояние металла быстро выравнивается; вся масса металла принимает одинаковую температуру.

Изложенное выше представление о строении металлов из положительных ионов и свободных электронов согласуется также с типами кристаллических решеток металлов. В отличие от солей, в кристаллах которых узлы решетки попеременно заняты анионами и катионами, решетки металлов построены из одинаковых положительных ионов. Так как электроны ввиду их ничтожных размеров требуют очень мало места, то обычно ионы металла располагаются по одному из способов наиболее плотной упаковки шаров равного диаметра. Таких способов имеется всего два. При одном из них шары размещаются так, что они занимают вершины кубов и центры их граней. Этот способ укладки шаров изображен на рис. 112. Подобного рода строение имеют кристаллы серебра, золота, родия, платины, никеля, алюминия, свинца и железа. Другой способ максимально плотной упаковки шаров (в виде призмы) показан на рис. 113. Такое расположение ионов встречается в кристаллах бериллия, магния, цинка, кадмия, осмия, титана и др.

В обоих случаях упаковка получается одинаковой плотности, т. е. определенное число шаров занимает один и тот же объем. Каждый шар окружен двенадцатью другими шарами; следовательно, координационное число таких решеток равно двенадцати.

Пластичность металлов также непосредственно связана с их внутренним строением, допускающим легкое скольжение одних слоев ионов относительно других под влиянием внешнего воздействия. Некоторые сплавы, имеющие, подобно металлам, кубические решетки с центрированными гранями, тоже обладают большой пластичностью (латунь, бронза). В тех же случаях, когда однородность структуры металла нарушается от добавления другого металла, сплавы, наоборот, отличаются твердостью и хрупкостью.

Таблица 26

Плотность и температура плавления некоторых металлов

Название	Атомный вес	Плотность $г/см^3$	Темп. пл. °C
Легкие металлы			
Литий	6,939	0,534	180
Калий	39,102	0,86	63,6
Натрий	22,9898	0,97	97,8
Кальций	40,08	1,55	850
Магний	24,312	1,74	651
Цезий	132,905	1,90	28,5
Алюминий	26,9815	2,702	660,1
Барий	137,34	3,5	717
Тяжелые металлы			
Цинк	65,37	7,14	419
Хром	51,996	7,16	1875
Марганец	54,9381	7,2	1244
Олово	118,69	7,28	231,9
Железо	55,847	7,86	1539
Кадмий	112,40	8,65	321
Никель	58,71	8,90	1453
Медь	63,54	8,92	1083
Висмут	208,980	9,80	271,3
Серебро	107,870	10,5	960,8
Свинец	207,19	11,344	327,3
Ртуть	200,59	13,546	—38,87
Вольфрам	183,85	19,3	3380
Золото	196,967	19,3	1063
Платина	195,09	21,45	1769
Осмий	190,2	22,5	2700

При механической обработке металла вследствие многократного смещения ионных слоев порядок расположения ионов нарушается, металл становится как бы аморфным и пластичность его уменьшается, а твердость увеличивается. Однако обработанному

металлу (например, тянутой стальной проволоке) можно вернуть пластичность путем «отжига», т. е. нагревания до такой температуры, при которой он снова становится кристаллическим.

По плотности металлы условно подразделяются на две большие группы: легкие металлы, плотность которых не больше 5 *г/см*³, и тяжелые металлы — все остальные. Плотность, а также температуры плавления некоторых металлов приведены в табл. 26. Данные, помещенные в этой таблице, показывают, что все металлы, кроме ртути, являются при обычной температуре твердыми веществами. Легкие металлы являются в общем и наиболее легкоплавкими. Среди тяжелых металлов, наоборот, очень много тугоплавких. Самую низкую температуру плавления после ртути имеет цезий (28,5 °С), самую высокую — вольфрам (3380 °С).

Температуры кипения металлов в большинстве случаев очень высоки. Например, медь кипит при 2877 °С, железо — при 2770 °С, платина — при 3710 °С. Пары металлов одноатомны.

Частицы металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии, связаны особым типом химической связи (см. стр. 119) — так называемой металлической связью. В соответствии с изложенным выше, она определяется одновременным наличием обычных ковалентных связей между нейтральными атомами и кулоновским притяжением между ионами и свободными электронами. Таким образом, металлическая связь является свойством не отдельных частиц, а их агрегатов.

189. Химические свойства металлов. Основным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать свои валентные электроны и переходить в положительно заряженные ионы. Типичные металлы никогда не присоединяют электронов; их ионы всегда заряжены только положительно. Поэтому металлы называют «электроположительными» элементами в отличие от «электроотрицательных» элементов — металлоидов, для которых более характерна способность присоединять электроны.

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, *типичные металлы являются энергичными восстановителями.*

Способность к отдаче электронов проявляется у отдельных металлов далеко не в одинаковой степени. Чем легче металл отдает свои электроны, тем он активнее, тем энергичнее вступает во взаимодействие с другими веществами.

Для сравнительного изучения активности металлов можно воспользоваться различными реакциями. Особенно удобны для этой цели реакции вытеснения металлов из их солей другими металлами. Опустим, например, кусочек цинка в раствор какой-нибудь свинцовой соли. Цинк начинает растворяться, а из раствора выделяется свинец. Реакция выражается уравнением

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb + Zn(NO_3)_2$$

или в ионной форме:

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Pb + Zn^{\cdot\cdot}$$

Из уравнения следует, что эта реакция является типичной реакцией окисления — восстановления. Сущность ее сводится к тому, что атомы цинка отдают свои валентные электроны ионам двухвалентного свинца, тем самым превращаясь в ионы цинка, а ионы свинца разряжаются и выделяются в виде металлического свинца. Если поступить наоборот, т. е. погрузить кусочек свинца в раствор цинковой соли, то никакой реакции не произойдет. Это показывает, что цинк более активен, чем свинец, что его атомы легче отдают, а ионы труднее присоединяют электроны, чем атомы и ионы свинца.

Сравнивая таким же способом активность свинца и меди, легко убедиться, что свинец более активен, чем медь, так как он вытесняет медь из ее солей, а медь не может вытеснять свинец:

$$Pb + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Pb^{\cdot\cdot}$$

Следовательно, из трех сравниваемых металлов — цинка, свинца и меди — наиболее активным, легче других отдающим электроны, является цинк, менее активен свинец и еще менее активна медь.

Вытеснение одних металлов из их соединений другими металлами впервые было подробно изучено Бекетовым *, расположившим металлы по их убывающей химической активности в так называемый «вытеснительный ряд». В настоящее время вытеснительный ряд Бекетова носит название **ряда напряжений**, так как положение каждого металла в ряду точно определяется величиной электрического напряжения, или разности потенциалов, возникающей при погружении данного металла в раствор его соли.

Для наиболее важных металлов ряд напряжений имеет вид:

Уменьшение химической активности нейтральных атомов →

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Au

← Уменьшение способности ионов к присоединению электронов

В этом ряду помещен и водород, так как он тоже может вытеснять некоторые металлы из растворов их солей и в свою очередь вытесняется многими металлами из растворов кислот.

* Бекетов Николай Николаевич (1826—1911) — крупнейший русский ученый — физико-химик. Наиболее выдающимся трудом Бекетова являются его «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», опубликованные в 1865 г. На основании своих исследований Бекетов расположил все металлы в ряд, получивший впоследствии название ряда напряжений. Он открыл свойство алюминия вытеснять при высокой температуре металлы из их окислов. Это открытие легло впоследствии в основу алюминотермии (см. § 194), получившей большое применение в металлургии.

Для определения положения водорода в «вытеснительном ряду» Бекетовым производились следующие опыты.

В колена изогнутой стеклянной трубки (рис. 114) помещали отдельно друг от друга раствор соли металла, кислоту и цинк. Трубку запаивали, затем наклоняли ее так, что цинк падал в кислоту и выделяющийся водород действовал под давлением на раствор соли. Наблюдая явления, происходящие в колене трубки, наполненном раствором соли, можно было судить о том, вытесняется ли металл водородом. На основании проведенных опытов Бекетов пришел к заключению, что в «вытеснительном ряду» водород занимает место после свинца и может вытеснять (восстанавливать) следующие за ним металлы: медь, ртуть, серебро, золото из растворов их солей.

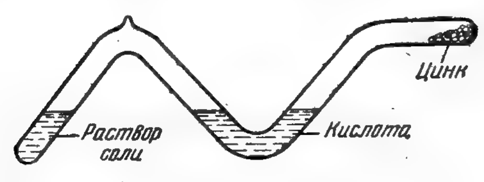


Рис. 114. Трубка для опытов по вытеснению металлов водородом под давлением.

Бекетов был убежден, что реакции вытеснения водорода металлами являются обратимыми и что для каждого металла должно существовать такое давление, при котором направление реакции меняется на обратное, т. е. водород начинает вытеснять металл из раствора его соли.

Взгляды Бекетова получили впоследствии полное подтверждение.

Рассмотрим, например, реакцию вытеснения водорода цинком:

$$Zn + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + H_2$$

Константа равновесия этой реакции выражается формулой:

$$K = \frac{[Zn^{\cdot\cdot}] \cdot p_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2}$$

где вместо концентрации водорода взято его давление p_{H_2} в атмосферах. Вычисление показывает, что при обычной температуре $K = 36 \cdot 10^{22}$. Значит, потребовалось бы недостижимое при современной технике давление водорода, чтобы сделать ощутимой обратную реакцию, т. е. вытеснение цинка водородом. При обычном же давлении равновесие реакции практически нацело смещено вправо. Однако для реакции

$$Sn + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot} + H_2$$

константа равновесия

$$K = \frac{[Sn^{\cdot\cdot}] \cdot p_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2} = 4 \cdot 10^4$$

Это значит, что равновесие будет достигнуто, например, при концентрациях: $[Sn^{\cdot\cdot}] = 1$ *г-ион/л*, $[H^{\cdot}] = 0{,}01$ *г-ион/л* и давлении водорода $p_{H_2} = 4$ *атм*. Следовательно, уже при небольшом давлении водород может вытеснить олово из раствора его соли.

Ряд напряжений дает несколько общих указаний относительно химического поведения отдельных металлов при реакциях в растворах:

1. Каждый металл этого ряда, а также и водород, находящийся под давлением, вытесняет (восстанавливает) все следующие за ним металлы из растворов их солей. В свою очередь сам он может быть вытеснен (восстановлен) любым из металлов, стоящих впереди него.

2. Только те металлы, которые стоят в ряду напряжений впереди водорода, могут вытеснять его из разбавленных кислот («солей водорода»). Металлы, стоящие вправо от водорода, не способны вытеснять водород из кислот.

3. Чем левее в ряду напряжений стоит металл, тем он активнее, тем больше его восстановительная способность в отношении ионов других металлов, тем легче он сам превращается в ионы, тем труднее восстанавливаются его ионы.

190. Гальванические элементы. На реакциях вытеснения одних металлов другими из растворов солей основано действие большинства гальванических элементов — приборов, служащих для превращения химической энергии в электрическую. Помимо значения этих приборов как источников получения электрического тока, в данный момент они представляют для нас интерес потому, что измерение электродвижущих сил различных элементов позволяет количественно охарактеризовать активность металлов, а следовательно, и установить порядок их расположения в ряду напряжений. Чтобы разобраться в этом вопросе, нужно предварительно познакомиться с устройством и работой гальванических элементов.

При погружении металла в раствор соли другого металла, например цинковой пластинки в раствор азотнокислого свинца, электроны переходят с атомов цинка на ионы свинца вследствие непосредственного контакта между теми и другими. Выделяющаяся при реакции химическая энергия превращается при этом в тепло. Можно, однако, осуществить взаимодействие между цинком и свинцовой солью, совершенно отделив их друг от друга, если только будет обеспечена возможность перехода электронов от цинка к ионам свинца, — единственное, что для этой реакции необходимо.

Возьмем два стакана и нальем в один из них раствор азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2$, а в другой — раствор азотнокислого свинца $Pb(NO_3)_2$. В первый раствор опустим цинковую пластинку, во второй — свинцовую. (Последняя играет только роль проводника и потому может быть заменена угольным стержнем.) Находящиеся в стаканах растворы соединим перевернутой U-образной трубкой, наполненной раствором какого-нибудь электролита, например азотнокислого калия (рис. 115). Если теперь соединить обе пластинки металлической проволокой, то сейчас же появляется ток, направление которого показывает, что электроны перемещаются по проволоке от цинка к свинцу. В то же время цинк начинает растворяться, а на свинцовой пластинке осаждается выделяющийся из раствора свинец.

U-образная трубка нужна для того, чтобы ионы соли могли свободно перемещаться из одного раствора в другой, иначе раствор цинковой соли вследствие перехода в него ионов цинка из пластинки зарядился бы положительно, а раствор свинцовой соли, из которого уходят ионы свинца, приобрел бы отрицательный заряд. Оба заряда стали бы препятствовать перемещению электронов от цинка к свинцовой соли, и реакция прекратилась бы. Очевидно, что по мере течения реакции отрицательные ионы направляются к цинку, а положительные — к свинцу, поддерживая электрическое равновесие в растворах.

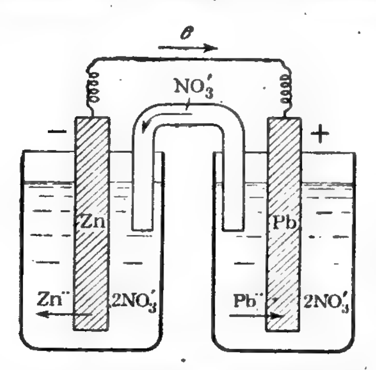


Рис. 115. Прибор для осуществления реакции между цинком и свинцовой солью на расстоянии.

Так, в созданных нами условиях осуществляется та же реакция, которая происходила раньше при погружении цинка в раствор свинцовой соли. Различие заключается только в том, что в первом случае электроны переходили с атомов цинка на ионы свинца при столкновениях последних с поверхностью цинка, поэтому движение их носило беспорядочный характер и выделяющаяся при реакции энергия превращалась в тепло. Теперь же, устранив соприкосновение цинка с раствором свинцовой соли, мы заставляем электроны пробежать некоторый путь по проволоке, чтобы достигнуть ионов свинца, и вместо беспорядочного движения электронов получаем их поток, носящий название электрического тока.

Описанный нами прибор представляет собой **гальванический элемент**, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую. Его отрицательным электродом является цинк, положительным — свинец. У отрицательного электрода происходит окисление цинка:

$$Zn - 2e^- = Zn^{\cdot\cdot}$$

у положительного — восстановление ионов свинца:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2e^- = Pb$$

Сложив эти два уравнения, получаем общее уравнение происходящей в элементе реакции:

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Pb + Zn^{\cdot\cdot}$$

или в молекулярной форме:

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$$

Подобно описанному, строятся и другие гальванические элементы. В них всегда отрицательным электродом служит более активный металл, который отдает свои электроны ионам менее активного металла, превращая их в нейтральные атомы. В процессе работы элемента отрицательный электрод постепенно разрушается вследствие перехода его вещества в раствор в виде ионов.

На рис. 116 изображен хорошо известный из курса физики медно-цинковый элемент, состоящий из медной и цинковой пластинок, погруженных в растворы соответствующих сульфатов. Раствор сульфата цинка налит в пористый глиняный цилиндр, вставленный в стеклянную банку с раствором сульфата меди. Пористая перегородка предохраняет растворы от перемешивания, позволяя в то же время ионам перемещаться из раствора в раствор, когда элемент дает ток.

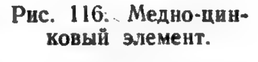


Рис. 116. Медно-цинковый элемент.

При работе элемента происходит реакция:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$$

Иногда в гальванических элементах используется реакция вытеснения водорода из кислоты цинком:

$$Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2$$

Первый гальванический элемент, изобретенный итальянским физиком Вольта, состоял из цинковой и медной пластинок, погруженных в раствор серной кислоты. При соединении пластинок такого элемента проволокой электроны перемещаются от цинка к меди, а с нее переходят на находящиеся в растворе ионы водорода, разряжая их. Поэтому водород выделяется у медной пластинки, а не у цинковой.

191. Механизм возникновения тока в гальванических элементах. Электродные потенциалы металлов. Существует несколько теорий, объясняющих возникновение тока в гальванических элементах. Наиболее простая из них была выдвинута Нернстом *. Согласно этой теории, возникновение тока в гальваническом элементе происходит следующим образом. Если погрузить любой металл в воду, то ионы его начинают переходить в раствор под влиянием притяжения, испытываемого ими со стороны полярных молекул воды. Вследствие этого металл, в котором остается избыток электронов, заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Однако, как показывает опыт, число ионов, посылаемых

* Нернст Вальтер Герман (1864—1941) — немецкий физик и физико-химик. Лауреат Нобелевской премии. Автор многочисленных работ по электрохимии и физической химии. В 1888 г. опубликовал теорию электролитического растворения металлов и электродных потенциалов, впоследствии подробно развитую Л. В. Писаржевским (см. стр. 355).

металлом в раствор, очень мало. Возникающий на металле по мере ухода ионов отрицательный заряд начинает притягивать обратно ушедшие из металла ионы, так что вскоре наступает состояние равновесия, при котором в единицу времени столько же ионов уходит из металла, сколько и возвращается в него:

$$\text{металл} \rightleftarrows \underset{\text{(в растворе)}}{\text{ионы металла}} + \underset{\text{(в кристалле металла)}}{\text{электроны}}$$

Перешедшие в раствор ионы не распределяются равномерно по всей массе раствора, а вследствие притяжения к отрицательно заряженному металлу располагаются близ его поверхности, образуя так называемый **двойной электрический слой** (рис. 117). В результате между металлом и раствором устанавливается определенная разность потенциалов.

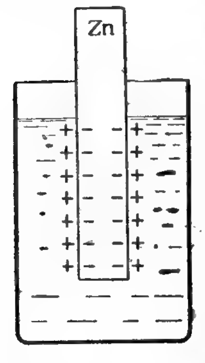


Рис. 117. Двойной электрический слой.

Предположим теперь, что мы прибавили к воде, в которую погружен металл, некоторое количество соли того же металла. Вследствие увеличения концентрации ионов металла в растворе равновесие между ними и металлом нарушится и часть ионов перейдет обратно в металл. Следовательно, в раствор своей соли металл должен посылать меньше ионов, чем в чистую воду, и тем меньше, чем больше концентрация ионов в растворе. При достаточно большой концентрации соли ионы могут совсем не перейти из металла в раствор, так что ни металл, ни раствор не будут заряжены.

Наконец, если концентрация ионов металла в растворе достаточно велика, а активность металла сравнительно мала, то металл не только не посылает ионов в раствор, но, наоборот, часть ионов переходит из раствора в металл. При этом между металлом и раствором тоже возникает разность потенциалов, но теперь уже раствор заряжается отрицательно за счет избытка отрицательных ионов соли, а металл — положительно. Практически дело обстоит так, что одни металлы (более активные) всегда заряжаются в растворах своих солей отрицательно, другие (менее активные) — положительно.

Следует заметить, что во всех случаях при погружении металла в раствор его соли количество переходящих в раствор или выделяющихся из раствора ионов настолько мало, что не может быть обнаружено химическим путем. Однако заряд их достаточно велик, чтобы создать поддающуюся измерению разность потенциалов.

Изложенная выше теория очень просто объясняет механизм действия гальванических элементов. Рассмотрим, например, медно-цинковый элемент (рис. 116 на стр. 507). В этом элементе на цинковой пластинке, погруженной в раствор сернокислого цинка,

возникает некоторый отрицательный заряд, а на меди, погруженной в раствор сернокислой меди, — положительный заряд. Если металлы не связаны друг с другом проводником, то возникновение указанных зарядов, как мы видели выше, должно тотчас же приостановить и дальнейший переход ионов цинка в раствор, и выделение из раствора ионов меди. Но если соединить обе пластинки проволокой, то накапливающиеся на цинке электроны все время будут перетекать к медной пластинке, где их недостает. Таким образом, цинк получает возможность посылать все новые и новые количества ионов $Zn^{\cdot\cdot}$ в раствор, у медной же пластинки ионы меди разряжаются и выделяются в виде металлической меди. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не растворится весь цинк или пока не израсходуется вся медная соль.

В гальванических элементах тот электрод, который в процессе работы элемента разрушается, посылая ионы в раствор, называется анодом, а электрод, у которого разряжаются положительные ионы, называется катодом.

Гальванический элемент может быть выполнен из любых двух металлов, погруженных в растворы их солей. При этом совершенно не обязательно, чтобы один металл заряжался отрицательно, а другой — положительно. Единственным условием для перетекания электронов от одного заряженного тела к другому является существование разности потенциалов между ними. Но последняя должна возникнуть, какие бы металлы мы ни взяли, так как способность отщеплять электроны и переходить в ионы у всех металлов различна. Если, например, составить гальванический элемент из цинка и железа, погруженных в нормальные растворы их солей, то, хотя оба металла заряжаются в растворах отрицательно, между ними все же возникнет некоторая разность потенциалов. При соединении металлов проводником электроны потекут от цинка, как металла более активного, к железу; цинк будет растворяться, а железо — выделяться из раствора. Происходящая в элементе реакция выразится уравнением

$$Zn + Fe^{\cdot\cdot} = Fe + Zn^{\cdot\cdot}$$

Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором его соли, называется электродным потенциалом металла и может служить мерой его способности отдавать электроны или, что то же самое, мерой его химической активности при реакциях в растворах. Поэтому, измерив потенциалы всех металлов при одинаковых концентрациях их ионов, мы могли бы количественно охарактеризовать активность металлов.

К сожалению, прямое измерение этих величин очень затруднительно и не дает точных результатов. Это ясно уже из того, что нельзя, например, присоединить вольтметр к раствору, не погрузив в раствор металлический проводник. Но тогда возникает раз-

ность потенциалов между проводником и раствором, так что напряжение, показываемое вольтметром, будет зависеть от двух разностей потенциалов: разности потенциалов между интересующим нас металлом и раствором его соли и разности потенциалов между металлическим проводником и тем же раствором.

Гораздо легче измерить разность потенциалов между двумя различными металлическими электродами, погруженными в растворы соответствующих солей, т. е. узнать, насколько потенциал одного металла больше или меньше потенциала другого металла. Если измерить таким образом относительные потенциалы всех металлов, сравнивая их потенциалы с потенциалом какого-нибудь одного из них, то полученные числа будут так же точно характеризовать активность металлов, как и абсолютные величины их потенциалов.

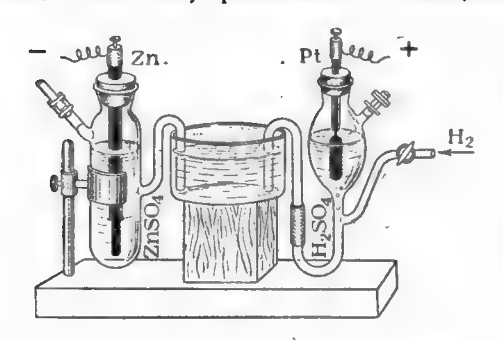


Рис. 118. Прибор для измерения нормального потенциала металла.

В качестве стандартного электрода, с потенциалом которого сравнивают потенциалы других металлов, принят так называемый **нормальный водородный электрод**. Последний состоит из платиновой пластинки, покрытой рыхлым слоем платины и погруженной в двунормальный раствор серной кислоты. Через раствор непрерывно пропускают под давлением в 1 *атм* ток чистого водорода, который, приходя в соприкосновение с платиной, в довольно большом количестве поглощается ею. Насыщенная водородом платиновая пластинка ведет себя так, как если бы она была сделана из водорода. При соприкосновении ее с раствором серной кислоты возникает определенная разность потенциалов (потенциал водородного электрода), условно принимаемая при измерениях относительных потенциалов за нуль.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор его соли, содержащий один грамм-ион металла на литр, и нормальным водородным электродом называется **нормальным потенциалом металла**.

Для измерения нормальных потенциалов обычно пользуются приборами, подобными изображенному на рис. 118. По существу такой прибор представляет собой гальванический элемент, одним из электродов которого служит испытуемый металл, а другим — водородный электрод. Так как потенциал водородного электрода принимается за нуль, то, измерив разность потенциалов на полю-

сах такого элемента или его электродвижущую силу, мы непосредственно находим нормальный потенциал металла.

В табл. 27 указаны нормальные потенциалы важнейших металлов *. Они берутся со знаком минус, когда потенциал металла ниже потенциала водородного электрода, и со знаком плюс, когда потенциал металла выше его.

Таблица 27

Нормальные потенциалы металлов

Металл	Ион	Потенциал *в*	Металл	Ион	Потенциал *в*
K	$K^{\cdot}$	—2,925	Ni	$Ni^{\cdot\cdot}$	—0,250
Ca	$Ca^{\cdot\cdot}$	—2,87	Sn	$Sn^{\cdot\cdot}$	—0,136
Na	$Na^{\cdot}$	—2,714	Pb	$Pb^{\cdot\cdot}$	—0,126
Mg	$Mg^{\cdot\cdot}$	—2,37	H_2	$H^{\cdot}$	0,000
Al	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	—1,66	Cu	$Cu^{\cdot\cdot}$	+0,337
Mn	$Mn^{\cdot\cdot}$	—1,18	Hg	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	+0,789
Zn	$Zn^{\cdot\cdot}$	—0,763	Ag	$Ag^{\cdot}$	+0,799
Fe	$Fe^{\cdot\cdot}$	—0,440	Au	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	+1,50

Если расположить металлы, включая и водород, по убывающей величине напряжения их электродов, т. е. по убывающим отрицательным нормальным потенциалам (и возрастающим положительным), то получится тот самый ряд напряжений, который приведен на стр. 503.

Зная нормальные потенциалы металлов, легко определить электродвижущую силу любого элемента, состоящего из двух металлов, погруженных в растворы их солей. Для этого нужно только найти разность нормальных потенциалов взятых металлов.

Чтобы величина электродвижущей силы имела положительное значение, всегда вычитают из большего потенциала меньший. Например, электродвижущая сила медно-цинкового элемента:

$$\text{э. д. с.} = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ в.}$$

Понятно, что такую величину она будет иметь, если концентрации ионов цинка и ионов меди в соответствующих растворах равны одному грамм-иону в литре. Для иных концентраций потенциалы

* Некоторые из них, как, например, нормальные потенциалы калия, натрия и кальция, не могут быть измерены непосредственно, а вычисляются косвенным путем.

металлов, а следовательно, и электродвижущие силы могут быть вычислены по формуле, выведенной Нернстом:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log c$$

где E — потенциал металла при данной концентрации ионов; E_0 — нормальный потенциал металла; n — валентность ионов металла; c — концентрация ионов в растворе в грамм-ионах на литр.

Так, например, потенциал цинка в 0,001 M растворе его соли будет равняться:

$$E = -0{,}763 + \frac{0{,}058}{2} \log 10^{-3} = -0{,}85 \text{ в}$$

Потенциал водородного электрода в нейтральном растворе, где концентрация ионов водорода равна 10^{-7}, будет равен $-0{,}41$ *в* и т. д.

При устройстве гальванических элементов, помимо реакций вытеснения металлов металлами, нередко используются другие окислительно-восстановительные реакции, в которых могут принимать участие и металлоиды. Для некоторых металлоидов также определены их нормальные потенциалы, но ряд напряжений для металлоидов установлен далеко не так полно, как для металлов. В качестве иллюстрации приводим нормальные потенциалы галогенов:

F/F′	Cl/Cl′	Br/Br′	J/J′
+2,85	+1,36	+1,07	+0,54

192. Коррозия металлов. Почти все металлы, приходя в соприкосновение с окружающей их газообразной или жидкой средой, более или менее быстро подвергаются с поверхности разрушению. Причиной его является химическое взаимодействие металлов с находящимися в воздухе газами, а также с водой и растворенными в ней веществами.

Всякий процесс химического разрушения металлов под действием окружающей среды называется *коррозией.*

Проще всего протекает коррозия при соприкосновении металлов с газами. На поверхности металла образуются соответствующие соединения: окислы, сернистые соединения, основные соли угольной кислоты, которые нередко покрывают поверхность плотным слоем, защищающим металл от дальнейшего воздействия тех же газов.

Иначе обстоит дело при соприкосновении металла с жидкой средой — водой и растворенными в ней веществами. Образующиеся при этом соединения могут растворяться, благодаря чему коррозия распространяется дальше в глубь металла. Кроме того, вода, содержащая растворенные вещества, является проводником электрического тока, вследствие чего постоянно возникают

электрохимические процессы, которые являются одним из главных факторов, обусловливающих и ускоряющих коррозию.

Чистые металлы в большинстве случаев почти не подвергаются коррозии. Даже такой металл, как железо, в совершенно чистом виде почти не ржавеет. Но обыкновенные технические металлы всегда содержат различные примеси, что создает благоприятные условия для коррозии.

Чтобы понять, почему примеси влияют на коррозию металлов, посмотрим, что происходит, когда два различных металла соприкасаются друг с другом, находясь во влажном воздухе.

Положим, например, что в медном листе находится алюминиевая заклепка (рис. 119). Так как все твердые тела адсорбируют на своей поверхности влагу из воздуха, то и поверхность этих металлов будет покрыта тончайшей пленкой воды. Но вода, как известно, диссоциирует, хотя и в ничтожной степени, на ионы водорода и гидроксила; кроме того, растворенная в воде двуокись углерода образует угольную кислоту, диссоциирующую по уравнению

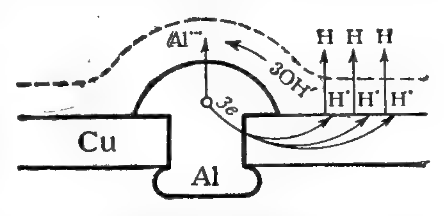


Рис. 119. Схема коррозии алюминия, находящегося в контакте с медью.

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

Следовательно, медь и алюминий будут как бы погружены в раствор, содержащий ионы $H^{\cdot}$, OH' и HCO_3'. Получается гальванический элемент, в котором отрицательным электродом служит алюминий, а положительным — медь. Ввиду тесного соприкосновения обоих металлов элемент этот замкнут и непрерывно работает: алюминий посылает свои ионы в раствор, а избыточные электроны переходят к меди, у поверхности которой они разряжают ионы водорода. В растворе ионы алюминия соединяются с гидроксильными ионами, образуя гидроокись алюминия, выделяющуюся у поверхности алюминия:

$$2Al - 6e^- = 2Al^{\cdots}$$
$$6H^{\cdot} + 6e^- = 3H_2$$
$$2Al^{\cdots} + 6OH' = 2Al(OH)_3$$

Таким образом, алюминий довольно быстро подвергается коррозии.

Несколько сложнее происходит коррозия стали, находящейся в контакте с каким-нибудь менее активным металлом, например с той же медью. Сталь посылает в раствор двухвалентные ионы железа, которые, соединяясь с гидроксильными ионами, превращаются в гидроокись двухвалентного железа $Fe(OH)_2$. В то же

время электроны железа переходят к меди и разряжают у ее поверхности ионы водорода.

В присутствии кислорода воздуха и воды гидроокись двухвалентного железа $Fe(OH)_2$ окисляется в гидроокись трехвалентного железа $Fe(OH)_3$, образующую ржавчину:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

В разобранных нами случаях причиной коррозии алюминия и стали являлся контакт с менее активным металлом — медью. Такую же роль, как и медь, играют различные примеси, всегда содержащиеся в технических металлах и обусловливающие их коррозию. Например, обыкновенная сталь при исследовании ее под микроскопом оказывается состоящей из мелких зерен чистого железа, тесно перемешанных с зернами карбида железа — цементита Fe_3C — и других примесей. Получается бесконечное множество так называемых гальванических пар, в которых зерна цементита играют роль положительных электродов, а зерна железа — отрицательных. При соприкосновении с влажным воздухом возникают гальванические токи, вызывающие коррозию стали. Аналогичным образом примеси способствуют коррозии и других металлов.

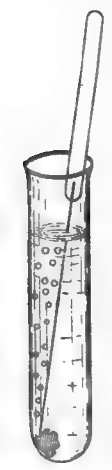


Рис. 120. Растворение в кислотах химически чистого цинка при контакте с платиновой или медной проволочкой.

Коррозия алюминия, цинка, железа и вообще металлов, стоящих в ряду напряжений слева от водорода, сводится по существу к вытеснению ионов водорода из раствора и переходу самого металла в раствор в виде ионов. Ускоряющее влияние контакта с менее активным металлом при таких процессах можно наглядно иллюстрировать следующим опытом.

В пробирку с разбавленным раствором кислоты бросим кусочек химически чистого цинка. Выделения водорода почти не наблюдается. Отсутствие реакции объясняется тем, что начинающие переходить в раствор ионы цинка гидратируются и образуют вокруг цинка слой положительно заряженных ионов. Этот слой не дает возможности ионам водорода подходить вплотную к поверхности цинка и получать от него электроны, вследствие чего дальнейшее растворение цинка приостанавливается. Но стоит только коснуться поверхности цинка платиновой или медной проволочкой, как вследствие образования гальванической пары тотчас же начинается энергичное выделение водорода *у поверхности проволочки*. Электроны переходят от цинка к платине (или меди) и с нее на ионы водорода, а цинк постепенно растворяется, посылая новые ионы в раствор (рис. 120).

Такой же эффект вызывает прибавление к раствору кислоты нескольких капель раствора сернокислой меди. Цинк вытесняет медь и покрывается с поверхности рыхлым слоем металлической меди. Получается гальваническая пара цинк — медь, работающая, как в элементе Вольта. Поэтому «омедненный» цинк энергично вытесняет водород из кислоты, но выделение водорода происходит у поверхности меди, а не у поверхности цинка (рис. 121).

Технический цинк, содержащий примеси, действует аналогичным образом.

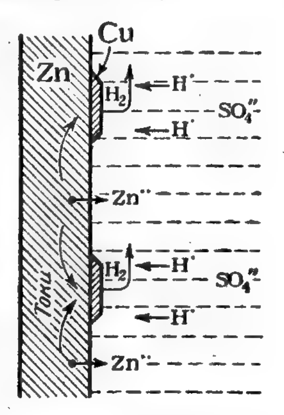


Рис. 121. Схема растворения омедненного цинка в серной кислоте.

На скорость растворения металла в кислоте, помимо примесей, влияют и другие факторы: структура металла, способ его обработки, свойства кислоты и т. п. Но во всех случаях процесс растворения может быть замедлен прибавлением к кислоте некоторых веществ, главным образом органических, получивших название **ингибиторов** (замедлителей) **коррозии**.

Действие ингибиторов иногда настолько эффективно, что некоторые металлы и сплавы становятся практически нерастворимыми в кислотах, к которым прибавлен соответствующий ингибитор.

Замедляя растворение металла, ингибиторы в то же время совершенно не влияют на скорость растворения окислов металлов, их гидроокисей и других веществ. Поэтому прибавление ингибиторов позволяет освобождать с помощью кислот поверхность металла от покрывающих ее соединений (например, удалять ржавчину со стали или накипь со стенок котлов), почти не затрагивая самого металла.

Так как элементы расположены в ряду напряжений по убывающей активности, то следовало бы ожидать, что чем левее стоит элемент в ряду напряжений, тем легче он будет подвергаться коррозии. В действительности это не всегда имеет место. Например, алюминий, стоящий недалеко от начала ряда, довольно хорошо сопротивляется атмосферной коррозии. Причиной этого является образование на поверхности алюминия тонкой, но очень плотной и эластичной пленки окиси алюминия, предохраняющей алюминий от соприкосновения с окружающей средой. И действительно, стоит только тем или иным способом уничтожить эту пленку, как алюминий начинает быстро корродировать.

Смочим хорошо вычищенную наждачной бумагой алюминиевую пластинку раствором сулемы $HgCl_2$. Алюминий вытесняет ртуть, которая образует с ним сплав — ртутную амальгаму, препятствующую возникновению защитной пленки. Поэтому оставленная

на воздухе пластинка быстро покрывается рыхлыми хлопьями гидроокиси алюминия — продуктом коррозии алюминия.

В данном случае коррозия усиливается еще и вследствие контакта алюминия с малоактивным металлом — ртутью.

Понятно, что образующийся на поверхности металла слой окислов или каких-либо других соединений может служить защитой только в том случае, если он является достаточно плотным, прочным и нерастворимым в воде. В противном случае он не может помешать коррозии. Так, например, появляющаяся на стали ржавчина совершенно не защищает ее от дальнейшей коррозии, так как слой ржавчины оказывается очень рыхлым, хрупким и слабо пристающим к поверхности металла.

Вещества, способствующие возникновению на металле защитной пленки, носят название **пассивирующих агентов**. Таковыми для большинства металлов являются сильные окислители. Для железа хорошим пассивирующим агентом служат также ионы гидроксила OH′.

Как уже указывалось ранее (см. стр. 381), многие довольно активные металлы становятся пассивными после обработки их концентрированной азотной кислотой вследствие образования на поверхности металла тончайшего невидимого слоя окиси, препятствующего дальнейшему окислению. Существование таких «оксидных пленок» доказано различными методами: поляризацией отраженного света, рентгенографическим путем и др. Теория «оксидных пленок» была подробно развита в начале нынешнего столетия В. А. Кистяковским (1865—1952).

Некоторые вещества разрушают или ослабляют защитную пленку, тем самым способствуя коррозии. Такие вещества называют **активирующими агентами** или **активаторами** коррозии.

Наиболее энергичным активатором для всех металлов является ион хлора. Быстрое разрушение подводных металлических частей морских судов объясняется главным образом присутствием ионов хлора в морской воде. Очень энергичными активаторами для многих металлов являются ионы водорода. Кислород, растворенный в воде, также сильно ускоряет коррозию, связывая первичные продукты реакции (например, окисляя гидроокись двухвалентного железа $Fe(OH)_2$ в гидроокись трехвалентного железа $Fe(OH)_3$ в случае коррозии стали) и тем самым предотвращая возможность обратной реакции.

Убытки, причиняемые коррозией металлов, огромны. Вычислено, например, что вследствие коррозии ежегодно гибнет такое количество стали, которое равно приблизительно $^1/_4$ всей мировой его добычи за год. Поэтому изучению процессов коррозии и отысканию наилучших средств ее предотвращения уделяется очень много внимания.

Способы борьбы с коррозией чрезвычайно разнообразны. Наиболее простой из них заключается в защите поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой путем покрытия масляной краской, лаком, эмалью или, наконец, тонким слоем другого металла. Особый интерес с теоретической точки зрения представляет покрытие одного металла другим. Посмотрим, к каким результатам оно приводит.

Так как коррозия всегда возникает на поверхности металла, то до тех пор, пока слой защищающего металла является сплошным, изделие ведет себя так, как если бы оно целиком состояло из защищающего металла. Но если в защитном слое появляются царапины, трещины и т. п., обнажающие поверхность защищаемого металла, то в этих местах сейчас же создаются условия, благоприятствующие коррозии. Однако в зависимости от относительного положения обоих металлов в ряду напряжений процесс коррозии будет протекать по-разному.

Разберем вначале случай так называемого катодного покрытия, когда защищающий металл стоит в ряду напряжений правее защищаемого. Типичным примером может служить коррозия луженой, т. е. покрытой оловом, стали (белая жесть).



Рис. 122. Схема коррозии:
а — луженой и *б* — оцинкованной стали.

Олово само по себе очень стойко и хорошо защищает металл, пока слой его на стали является сплошным. При нарушении целостности защитного слоя и соприкосновении обнаженного места с влагой образуется гальваническая пара, в которой положительным электродом (катодом) служит олово *, а отрицательным (анодом) — сталь. Поток электронов направляется от обнаженной поверхности стали к олову и здесь разряжает ионы водорода, а сталь подвергается разрушению, посылая все новые и новые ионы железа в раствор (рис. 122, *а*). Таким образом, в месте повреждения луженая сталь ржавеет гораздо быстрее, чем нелуженая.

Совершенно иначе протекает коррозия, если защищающий металл стоит в ряду напряжений левее защищаемого, как, например, при покрытии стали цинком (анодное покрытие).

---

* Напомним, что тот электрод, от которого в процессе работы гальванического элемента уходят положительно заряженные ионы, называется анодом, а электрод, к которому движутся положительно заряженные ионы и где они разряжаются, — катодом.

Следует заметить, что эти названия электродов не связаны с их знаками; в случае гальванических элементов анод является отрицательным электродом, а катод — положительным, тогда как при электролизе, наоборот, катод — отрицательный электрод (так как он соединен с отрицательным полюсом источника тока), а анод — положительный электрод.

В этом случае при повреждении защитного слоя тоже получается гальваническая пара, но теперь сталь служит катодом, а анодом — цинк, и электроны переходят от цинка к стали; поэтому цинк разрушается, а сталь остается защищенной (рис. 122, *б*). Защита действует до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка, на что потребуется довольно много времени.

Из сказанного ясно, что для защиты от коррозии целесообразнее покрывать поверхность металла слоем более активного металла, чем слоем менее активного. Однако другие соображения нередко заставляют применять также покрытия из менее активных металлов.

На практике чаще всего приходится принимать меры к защите стали как металла, особенно подверженного коррозии. Кроме цинка, из более активных металлов для этой цели иногда применяют кадмий, действующий подобно цинку. Из менее активных металлов для покрытия стали чаще всего используют олово, медь и никель.

Покрытые никелем стальные изделия имеют красивый вид, чем объясняется широкое распространение никелирования. При повреждении слоя никеля коррозия происходит менее интенсивно, чем при повреждении слоя меди (или олова), так как разность потенциалов для пары никель — железо гораздо меньше, чем для пары медь — железо.

Из других способов борьбы с коррозией упомянем еще о способе протекторов, заключающемся в том, что защищаемый металлический объект приводится в контакт с большой поверхностью более активного металла. Так, в паровые котлы вводят листы цинка, находящиеся в контакте со стенками котла и образующие с ними гальваническую пару.

193. Добывание металлов из руд. Огромное большинство металлов находится в природе в виде соединений с другими элементами.

Только немногие металлы встречаются в свободном состоянии, и тогда они называются самородными. Золото и платина встречаются почти исключительно в самородном виде, серебро и медь — отчасти в самородном виде; иногда попадаются также самородные ртуть, олово и некоторые другие металлы.

Добывание золота и платины производится или посредством механического отделения их от той породы, в которой они заключены, например промывкой водой, или путем извлечения их из породы различными реагентами с последующим выделением металла из раствора. Все остальные металлы добываются химической переработкой их природных соединений.

Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для получения этих металлов заводским путем, носят название руд. Главными рудами являются окислы, сульфиды и карбонаты металлов. Получение металлов из руд составляет задачу

металлургии — одной из наиболее древних отраслей химической промышленности.

Важнейший способ получения металлов из руд основан на восстановлении их окислов углем.

Если, например, смешать красную медную руду (куприт) Cu_2O с углем и подвергнуть сильному накаливанию, то уголь, восстанавливая медь, превращается в окись углерода, а медь выделяется в расплавленном состоянии:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO$$

Подобным же образом производится выплавка чугуна из железных руд, получение олова из оловянного камня SnO_2 и восстановление других металлов из окислов.

При переработке сернистых руд сначала переводят сернистые соединения в кислородные путем обжигания в особых печах, а затем уже восстанавливают полученные окислы углем. Например:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

В тех случаях, когда руда представляет собой соль угольной кислоты, ее можно непосредственно восстанавливать углем, как и окислы, так как при нагревании карбонаты распадаются на окись металла и двуокись углерода. Например:

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

Обычно руды, кроме химического соединения данного металла, содержат еще много примесей в виде песка, глины, известняка, которые очень трудно плавятся. Чтобы облегчить выплавку металла, к руде примешивают различные вещества, образующие с примесями легкоплавкие соединения — шлаки. Такие вещества называются флюсами. Если примесь состоит из известняка, то в качестве флюса употребляют песок, образующий с известняком силикат кальция. Наоборот, в случае большого количества песка флюсом служит известняк.

Во многих рудах количество примесей (пустой породы) так велико, что непосредственная выплавка металлов из этих руд является экономически невыгодной. Такие руды предварительно «обогащают», т. е. удаляют из них часть примесей. Особенно широким распространением пользуется флотационный способ обогащения руд (флотация), основанный на различной смачиваемости чистой руды и пустой породы.

Техника флотационного способа очень проста и в основном сводится к следующему. Руду, состоящую, например, из сернистого металла и силикатной пустой породы, тонко измельчают и заливают в больших чанах водой. К воде прибавляют какое-нибудь малополярное органическое вещество, способствующее образованию устойчивой пены при взбалтывании воды, и небольшое

количество специального реагента, так называемого «коллектора» *, который хорошо адсорбируется поверхностью флотируемого минерала и делает ее неспособной смачиваться водой. После этого через смесь снизу пропускают сильную струю воздуха, перемешивающую руду с водой и прибавленными веществами, причем пузырьки воздуха окружаются тонкими масляными пленками и образуют пену. В процессе перемешивания частицы флотируемого минерала покрываются слоем адсорбированных молекул коллектора, прилипают к пузырькам продуваемого воздуха, поднимаются вместе с ними кверху и остаются в пене; частицы же пустой породы, смачивающейся водой, оседают на дно. Пену собирают и отжимают, получая руду с значительно бо́льшим содержанием металла.

Для восстановления некоторых металлов из их окислов применяют вместо угля водород, кремний, алюминий, магний и другие элементы.

Процесс восстановления металла из его окисла с помощью другого металла называется металлотермией. Если, в частности, в качестве восстановителя применяется алюминий, то процесс носит название алюминотермии.

Применение алюминия основано на том, что при его горении выделяется гораздо больше тепла, чем при сжигании многих других металлов. Так, например, при образовании одной грамм-молекулы окиси алюминия Al_2O_3 выделяется 393,3 *ккал*, тогда как при образовании одной грамм-молекулы окиси железа Fe_2O_3 — только 195,2 *ккал*. Но мы уже говорили в свое время, что для разложения какого-либо соединения нужно затратить столько же энергии, сколько выделилось при его образовании. Поэтому, если поджечь смесь окиси железа с алюминием, то не только происходит восстановление железа, но и остается большой избыток тепла, составляющий 393,3—195,2 = 198,1 *ккал* на каждую грамм-молекулу образующейся окиси алюминия. Реакция выражается уравнением

$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3 + 198,1\ ккал$$

Реакцию обычно проводят в ограниченном пространстве и очень быстро, при этом температура смеси достигает 3500 °С. При такой температуре железо выплавляется, а окись алюминия в виде шлака всплывает на поверхность жидкого железа.

Смесь магнитной окиси железа Fe_3O_4 с алюминием, известная под названием термита, применяется на практике для сваривания стальных предметов, например трамвайных рельсов. Для этого место стыка рельсов окружают кожухом из огнеупорного материала по форме рельса, куда вливают получаемое из термита расплавленное железо. Под действием высокой температуры концы рельсов размягчаются и свариваются или спаиваются жидким железом.

* Коллекторами могут служить различные вещества: хорошими коллекторами являются, например, высшие жирные кислоты и их соли (мыла).

Металлургические процессы, протекающие при высоких температурах, называют пирометаллургическими. Пирометаллургическим путем получают сталь и чугун, 85—90% меди и т. д.

Руды, которые содержат небольшое количество металла и не могут быть обогащены флотацией, перерабатывают гидрометаллургическим путем. Для этого мелко измельченную руду обрабатывают различными химическими реагентами (растворы кислот, щелочей и др.). При такой обработке металл переходит в раствор, откуда его затем осаждают в чистом виде или в виде соединений, которые подвергают дальнейшей переработке. Гидрометаллургическим путем перерабатывают, в частности, окисленные медные руды, содержащие до 0,5% металла.

Редкие металлы обычно содержатся в рудах в очень незначительных количествах (сотые и тысячные доли процента). Для извлечения этих металлов руды сначала обогащают. Получаемый при этом концентрат подвергают затем химической переработке с целью выделить соединения металла в чистом виде. Последняя стадия переработки — очистка полученного металла (см. § 197).

Очень важным способом получения металлов является также электролиз. Некоторые наиболее активные металлы получаются исключительно путем электролиза, так как все другие средства оказываются недостаточно энергичными для восстановления их ионов.

194. Электролиз. Химический процесс, происходящий при пропускании электрического тока через раствор электролита или через расплавленный электролит, называется электролизом. При прохождении электрического тока через раствор электролита находящиеся в растворе положительные ионы направляются к катоду, а отрицательные — к аноду и здесь разряжаются. Образовавшиеся нейтральные атомы и группы атомов или выделяются из раствора, или вступают во взаимодействие между собой, образуя так называемые вторичные продукты электролиза.

При рассмотрении механизма электролиза нельзя упускать из виду, что, кроме ионов электролита, во всяком водном растворе имеются еще ионы водорода и гидроксила, образующиеся за счет диссоциации воды. В электрическом поле водородные ионы перемещаются к катоду, а гидроксильные — к аноду. Таким образом, у катода одновременно могут разрядиться два иона: положительный ион электролита (обычно ион металла) и ион водорода из воды. Какой из них разрядится — это прежде всего зависит от их относительного положения в ряду напряжений, а также от концентрации ионов и в некоторых случаях от материала электрода, у которого происходит разряд. В общем, чем легче металл

отдает свои электроны, чем больше его отрицательный потенциал (по абсолютной величине), тем труднее разряжаются его ионы. Отсюда следует, что при прочих равных условиях легче всего должны разряжаться ионы золота и ионы других малоактивных металлов, труднее всего ионы металлов, стоящих в начале ряда напряжений. Так как ион любого металла, стоящего справа от водорода, легче разрядить, чем ион водорода, то при электролизе солей меди, ртути и др. на катоде выделяются соответствующие металлы. Ионы металлов, стоящих в ряду напряжений слева от водорода, разряжаются труднее, чем ионы водорода, и тем труднее, чем они дальше отстоят от него. Поэтому при электролизе солей наиболее активных металлов: натрия, калия и кальция, а также магния и алюминия, когда разница между электродными потенциалами металла и водорода очень велика, разряжаются почти исключительно ионы водорода и у катода выделяется газообразный водород. По мере разряда водородных ионов диссоциируют все новые и новые количества молекул воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы и раствор становится щелочным. Иная картина получается при электролизе солей менее активных металлов, стоящих левее водорода, как, например, цинка, железа, никеля и др. Хотя теоретически и здесь должны были бы в первую очередь разряжаться водородные ионы, однако практически у катода происходит выделение металлов. Это кажущееся противоречие объясняется ничтожной концентрацией ионов водорода (сравнительно с концентрацией ионов металла) и особым влиянием вещества электродов, сильно затрудняющим разряд водородных ионов *.

Посмотрим теперь, что происходит у анода. К аноду передвигаются отрицательные ионы электролита и гидроксильные ионы воды. Если отрицательные ионы не содержат кислорода, как, например, ионы Cl', Br', S'', то разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные, которые теряют свой заряд значительно труднее, и у анода происходит выделение хлора, брома, серы. Если же отрицательные ионы содержат кислород (ионы SO_4'', NO_3' и др.), то на аноде выделяется газообразный кислород. В этих случаях, по-видимому, гидроксильные ионы воды разряжаются легче, чем ионы кислотных остатков.

При разряде гидроксильных ионов образуются электронейтральные группы OH, которые не могут существовать в свободном состоянии и сейчас же превращаются в молекулы воды и кислорода:

$$4OH' - 4e = 2H_2O + O_2$$

Таким образом, причиной выделения кислорода является разряд гидроксильных ионов. По мере разряда последних диссоциируют

* Более подробно эти вопросы разбираются в специальных руководствах.

новые молекулы воды и у анода происходит накопление водородных ионов.

Рассмотрим несколько типичных случаев электролиза.

1. Электролиз раствора хлорной меди. Раствор содержит ионы меди и хлора и незначительное количество водородных и гидроксильных ионов из воды. При пропускании тока ионы меди перемещаются к катоду, а ионы хлора — к аноду. Принимая от катода по два электрона, ионы меди превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается медью. В то же время ионы хлора, достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в атомы хлора, которые, соединяясь попарно, образуют молекулы Cl_2. У анода выделяется хлор.

Схема электролиза раствора хлорной меди

$$\text{Катод} \qquad \leftarrow \overbrace{Cu^{\cdot\cdot}\ 2Cl'}^{CuCl_2} \rightarrow \qquad \text{Анод}$$

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2e^- = \boxed{Cu} \qquad\qquad 2Cl' - 2e^- = 2Cl$$

$$2Cl \rightarrow \boxed{Cl_2}$$

У катода происходит процесс восстановления, у анода — процесс окисления.

2. Электролиз раствора сернокислого калия. Раствор содержит ионы калия и сульфат-ионы, а также водородные и гидроксильные ионы воды. Так как ионы калия разряжаются труднее, чем ионы водорода, а ионы SO_4'' труднее, чем ионы OH', то при пропускании тока у катода разряжаются ионы водорода и выделяется водород, а у анода — ионы гидроксила и выделяется кислород.

Схема электролиза раствора сернокислого калия

$$\text{Катод} \qquad \leftarrow \overbrace{2K^{\cdot}\ SO_4''}^{K_2SO_4} \rightarrow \qquad \text{Анод}$$

$$2H_2O \rightleftarrows \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\begin{array}{l} 2K^{\cdot} \\ 2OH' \end{array}} \\ 2H^{\cdot} \end{array} \right. \qquad\qquad \left. \begin{array}{l} \boxed{\begin{array}{l} SO_4'' \\ 2H^{\cdot} \end{array}} \\ 2OH' \end{array} \right\} \rightleftarrows 2H_2O$$

$$2H^{\cdot} + 2e^- = 2H \qquad\qquad 2OH' - 2e^- = H_2O + O$$

$$2H \rightarrow \boxed{H_2} \qquad\qquad 2O \rightarrow \boxed{O_2}$$

Таким образом, при электролизе раствора сернокислого калия не разряжается ни один из ионов растворенного электролита, а происходит лишь разложение воды. В то же время, вследствие раз-

ряда водородных и гидроксильных ионов воды и непрерывного перемещения ионов калия к катоду, а сульфат-ионов к аноду, у катода образуется раствор щелочи (KOH), а у анода раствор кислоты (H_2SO_4).

Для разложения электролита нужна некоторая определенная минимальная величина напряжения, называемая **потенциалом разложения** данного электролита. Так, например, если опустить в раствор хлорной меди два платиновых электрода и приложить к ним разность потенциалов 0,8 *в*, то вначале ток проходит через раствор, но затем быстро ослабевает и, наконец, совсем прекращается. Причиной прекращения тока является накопление на одном электроде меди, а на другом хлора (адсорбированного платиной), вследствие чего возникает новый элемент, состоящий из меди и хлора в растворе их ионов и дающий ток обратного направления. Указанное явление носит название **поляризации электродов**, а электродвижущая сила образовавшегося таким образом элемента называется электродвижущей силой поляризации. Величина ее для молярного раствора хлорной меди $CuCl_2$ легко находится по таблице нормальных потенциалов путем вычитания из потенциала хлора потенциала меди: 1,36—0,337 = 1,023 *в*.

Понятно, что для поддержания электролиза надо преодолеть электродвижущую силу поляризации, для чего нужно приложить извне к электродам разность потенциалов не меньшую, а даже несколько бо́льшую, чем 1,023 *в*. Эта величина и является потенциалом разложения электролита; для ее нахождения из потенциала вещества, выделяющегося у анода, вычитают потенциал вещества, выделяющегося у катода. Таким образом, потенциал разложения хлорной меди в молярном растворе равняется 1,023 *в*, потенциал разложения хлористого цинка при тех же условиях: 1,36—(—0,763) = 2,123 *в* и т. д. Потенциалы разложения кислородных кислот и щелочей в нормальных растворах почти одинаковы (около 1,67 *в*), так как во всех случаях разряжаются одни и те же ионы.

Если в растворе одновременно присутствуют различные катионы и анионы, то электролиз наступает тогда, когда напряжение будет достаточно велико, чтобы разрядить один из имеющихся видов катионов и анионов. Поэтому электролизом часто пользуются при анализе для отделения одного металла от другого. Например, из раствора, содержащего хлорную медь и хлористый цинк, при напряжении, допустим, 1,2 *в* будет выделяться только медь, но не цинк, так как потенциал разложения хлористого цинка значительно выше 1,2 *в*.

В приведенных выше примерах электролиза предполагалось, что электроды сделаны из инертного материала, например из угля. При употреблении таких электродов ионы разряжаются как у катода, так и у анода. Иначе протекает процесс, если анод состоит из какого-нибудь металла. В этом случае разряд ионов происходит только у катода; у анода же, наоборот, ионы металла переходят в раствор. Так, например, если подвергать электролизу раствор сернокислого никеля $NiSO_4$, взяв в качестве анода пластинку металлического никеля, то на катоде, как обычно, выделяется никель, у анода же гидроксильные ионы не разряжаются и никакого выделения кислорода не происходит, но зато никель постепенно растворяется. Растворение никеля можно объяснить присущей всякому металлу способностью посылать в раствор свои ионы. При обычных условиях, когда металл погружен в воду (или в раствор), переход его ионов в раствор быстро прекращается вследствие

появления на металле отрицательного заряда. В данном же случае благодаря работе источника тока свободные электроны непрерывно «откачиваются» из никелевой пластинки, поэтому ничто не препятствует переходу все новых и новых ионов никеля в раствор.

Схема электролиза раствора сернокислого никеля (при никелевом аноде)

$$\overset{NiSO_4}{\overbrace{\leftarrow Ni^{\cdot\cdot} \quad SO_4'' \rightarrow}}$$

Катод — Анод (Ni)

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2e^- = \boxed{Ni} \qquad\qquad Ni - 2e^- = \boxed{Ni^{\cdot\cdot}}$$

Следовательно, электролиз никелевой соли при никелевом аноде сводится к выделению никеля на катоде и постепенному растворению анода. В то же время количество никелевой соли в растворе остается неизменным.

Применение растворимых анодов широко используется для покрытия одних металлов другими гальваническим путем. Тот предмет, который хотят покрыть каким-нибудь металлом, например серебром, погружают в раствор серебряной соли, где он служит катодом. В качестве анода берут кусок металлического серебра. Затем пропускают ток до тех пор, пока на поверхности предмета не отложится слой серебра достаточной толщины.

На растворении анодов основаны также электролитические способы очистки некоторых металлов (см. стр. 553).

Одним из важных технических применений электролиза является г а л ь в а н о п л а с т и к а — способ получения точных металлических копий с рельефных предметов путем осаждения на их поверхности электролитическим путем более или менее толстого слоя металла. Этот способ был открыт русским академиком Б. С. Якоби (1801—1874) в тридцатых годах прошлого столетия. Первым практически важным применением гальванопластики в России было изготовление точных клише для печатания различных государственных бумаг, в том числе денежных знаков.

Электролизу можно подвергать не только водные растворы электролитов, но и многие вещества в расплавленном состоянии. Плавление, так же как и растворение, разрушая кристаллическую решетку вещества, делает подвижными ионы, которые до этого были связаны в твердом кристалле, и дает им возможность перемещаться в электрическом поле. Электролизом расплавленной окиси алюминия получают один из важнейших металлов современной техники — алюминий (см. § 220). Почти все легко окисляющиеся металлы — натрий, калий, кальций и др. тоже получаются путем электролиза их расплавленных солей или оснований.

195. Законы электролиза. С количественной стороны явления электролиза впервые были изучены в тридцатых годах девятнадцатого века английским физиком Михаилом Фарадеем, который в результате своих исследований установил следующие законы электролиза:

1. *Весовое количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству протекшего через раствор электричества и совершенно не зависит ни от каких других факторов.*

Закон этот логически вытекает из общего представления о механизме электропроводности растворов и сущности электролиза (см. § 82). Так как перенос электричества через раствор осущест-

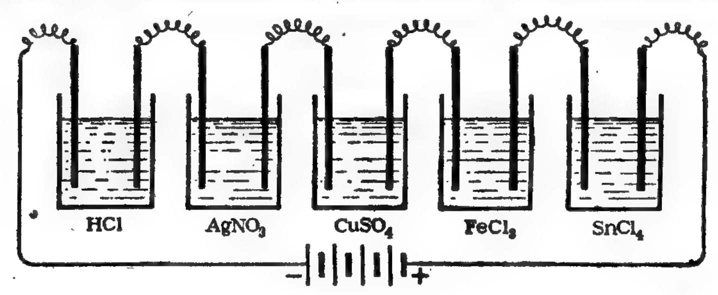


Рис. 123. Схема установки для иллюстрации закона электролиза.

вляется только посредством одновременно разряжающихся ионов, то понятно, что количества выделившихся у электродов веществ всегда будут пропорциональны числу перенесенных по проводам электронов, т. е. количеству протекшего электричества.

2. *Равные количества электричества выделяют при электролизе из различных химических соединений эквивалентные количества веществ.*

Следующий опыт является наглядной иллюстрацией этого закона. Электрический ток пропускают через растворы: соляной кислоты, азотнокислого серебра, сернокислой меди, хлорного железа и четыреххлористого олова. Растворы предварительно помещают в приборы, в которых по окончании опыта возможно определить количества выделившихся веществ (на рис. 123 приборы условно изображены в виде стаканов; в каждый стакан погружено два электрода). Чтобы через все растворы проходило совершенно одинаковое количество электричества, электроды соединяют последовательно. Через некоторое время, когда у электродов накопится достаточное количество продуктов электролиза, прекращают пропускание тока и производят измерения. Оказывается, что за время,

в течение которого из раствора соляной кислоты выделяется 1 *г* водорода, т. е. 1 грамм-атом последнего, из остальных растворов выделяются указанные ниже количества металлов:

	Электролит			
	$AgNO_3$	$CuSO_4$	$FeCl_3$	$SnCl_4$
Количество выделившегося у катода металла, *г*	107,9	31,8	18,6	29,7
Атомный вес металла . .	107,870	63,54	55,847	118,69

Сопоставляя выделившиеся количества металлов с атомными весами этих металлов, находим, что серебра выделяется один грамм-атом, меди только $^1/_2$ грамм-атома, железа $^1/_3$ грамм-атома, а олова всего $^1/_4$ грамм-атома. Другими словами, количества выделяющихся у катода веществ равны их грамм-эквивалентам. К такому же результату приводит и измерение количеств веществ, выделяющихся у анода Так, в первом, четвертом и пятом приборах выделяется по 1 грамм-эквиваленту хлора (35,5 *г*), во втором и третьем приборах — по 1 грамм-эквиваленту кислорода (8 *г*).



Михаил Фарадей
(1791—1867)

Михаил Фарадей (Michael Faraday) родился 22 сентября 1791 г. в Ньюингтоне (Англия) в семье кузнеца. Двенадцати лет, не закончив начальную школу, он поступил в качестве рассыльного в книжный магазин и переплетную мастерскую при нем. Работая в мастерской, Фарадей пристрастился к чтению научных книг, особенно по естествознанию, а посещение общедоступных лекций пробудило в нем страстное желание посвятить себя научной работе.

В 1813 г. Фарадею удалось благодаря содействию знаменитого английского химика Дэви получить место ассистента в Лондонском королевском институте. Затем он стал секретарем Дэви, а в 1825 г. занял его место в институте.

Научная деятельность Фарадея отличалась широким размахом и глубиной. Большая часть его многочисленных исследований относится к области электричества. Он изучал действие тока на водные растворы, установил два основных электрохимических закона (законы электролиза), открыл явление электромагнитной индукции. Фарадей первый работал над сжижением газов, получил в жидком виде хлор, аммиак, хлористый водород и другие газы, высказал твердое убеждение в том, что все газы могут быть превращены в жидкое состояние. Из других его работ важными для химии являются: открытие бензола и изобутилена, исследование нафталина и получение этилсерной кислоты.

Законы электролиза относятся в равной мере и к электролизу растворов и к электролизу расплавов.

Рассматривая второй закон электролиза с точки зрения электронной теории, нетрудно понять, почему при электролизе вещества выделяются в химически эквивалентных количествах. Обратимся, например, к электролизу хлорного железа. При выделении железа из раствора каждый ион трехвалентного железа получает от катода три электрона, в то же время три иона хлора отдают свои лишние электроны аноду, превращаясь в атомы хлора. Следовательно, «перенос» каждых трех электронов через раствор сопровождается выделением одного атома железа и трех атомов хлора. Сколько бы электронов ни прошло через раствор, число выделившихся атомов железа всегда будет втрое меньше, чем число выделившихся атомов хлора, т. е. количества железа и хлора будут относиться друг к другу, как их химические эквиваленты.

Измерениями установлено, что количество электричества, выделяющее при электролизе один грамм-эквивалент вещества, равно 96 500 кулонам *. Исходя из этого, второй закон электролиза можно сформулировать еще и так:

Для выделения из раствора электролита одного грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96 500 кулонов.

Второй закон электролиза дает прямой метод определения эквивалентов различных элементов. На этом же законе основаны все расчеты, связанные с электрохимическими производствами.

Пример 1. Определить эквивалент никеля, если известно, что ток силой 2 *а* выделяет в течение 40 *мин* из раствора никелевой соли 1,46 *г* никеля.

Находим количество электричества, прошедшего через раствор, пользуясь известной из физики формулой $Q = It$, где Q — количество электричества в кулонах; I — сила тока в амперах; t — время в секундах.

$$Q = 2 \cdot 40 \cdot 60 = 4800\ к$$

Так как для выделения 1 грамм-эквивалента вещества требуется 96 500 *к*, то грамм-эквивалент никеля определится из пропорции:

$$96\,500 : 4800 = x : 1{,}46$$

откуда
$$x = \frac{96\,500 \cdot 1{,}46}{4800} = 29{,}35$$

Следовательно, эквивалент никеля равен 29,35.

Пример 2. При электролизе раствора азотнокислого серебра на аноде за 20 *мин* выделилось 350 *мл* кислорода, измеренного при нормальных условиях. Определить силу тока и количество серебра, выделившегося на катоде.

Грамм-эквивалент кислорода (8 *г*) занимает при нормальных условиях объем 5,6 *л*, или 5600 *мл*. Количество протекшего через раствор электричества находим из пропорции:

$$96\,500 : Q = 5600 : 350$$

откуда
$$Q = \frac{96\,500 \cdot 350}{5600} = 6031\ к$$

* Более точно 96 491 кулону.

Подставляя найденное значение Q в уравнение $Q = I \cdot t$, получаем: $6031 = I \cdot 20 \cdot 60$

откуда
$$I = \frac{6031}{20 \cdot 60} = 5{,}03\ a$$

Количество серебра (m), выделившегося на катоде, пропорционально количеству протекшего через раствор электричества. Грамм-эквивалент серебра равен 108 *г*. Отсюда

$$96\,500 : 6031 = 108 : m$$
$$m = \frac{6031 \cdot 108}{96\,500} = 6{,}75\ г$$

196. Сплавы. Металлы нерастворимы в обычных растворителях: воде, спирте, эфире и др., но в расплавленном состоянии могут взаимно растворяться или смешиваться друг с другом, образуя сплавы.

Большинство расплавленных металлов смешивается в любых пропорциях, подобно тому, как смешивается спирт с водой. Но некоторые металлы растворяются один в другом лишь до известной степени. Так, например, если смешать расплавленные цинк и свинец, то при отстаивании смеси образуется два слоя: нижний — свинец, в котором растворено немного цинка, верхний — цинк, содержащий некоторое количество свинца.

При сплавлении металлов происходит или простое растворение одного металла в другом, или, что чаще, металлы вступают в химическое соединение, поэтому сплавы обычно представляют собой смеси свободных металлов с их химическими соединениями, образование которых нередко сопровождается значительным тепловым эффектом. Например, при погружении алюминия в расплавленную медь выделяется столько тепла, что вся масса раскаляется добела.

Многие металлы образуют по несколько различных соединений друг с другом, как, например, $AuZn$, Au_3Zn_5, $AuZn_3$, Na_4Sn, $NaSn$, $NaSn_2$ и др.

Твердые сплавы иногда совершенно однородны: в таком случае они представляют собой или определенное химическое соединение, или однородную смесь неопределенного состава, называемую твердым раствором. Последний образуется, если атомы смешиваемых металлов могут замещать друг друга в кристаллической решетке, не нарушая ее структуры. Благодаря такой замене получаются совершенно однородные смешанные кристаллы, содержащие одновременно атомы обоих металлов (см. § 46) и обусловливающие полную однородность сплава. Большинство сплавов, однако, неоднородно и состоит из кристаллов отдельных металлов, смешанных с кристаллами химических соединений металлов (если такие соединения образуются при сплавлении). Металлы образуют сплавы не только друг с другом, но также и с некоторыми метал-

лоидами; например, чугун и сталь представляют собой сплавы железа с углем.

Если сплавляемые металлы не образуют химических соединений или твердого раствора, то при охлаждении сплава один из компонентов начинает выделяться в твердом виде. Например, если охлаждать жидкий сплав, состоящий из 10 весовых частей свинца и 90 весовых частей олова, то вначале выделяются кристаллы чистого олова — совершенно так же, как при замерзании разбавленного раствора сахара в воде сначала выделяется чистый лед. Температура, при которой начинается выделение олова из сплава, лежит ниже, чем температура затвердевания чистого олова. Определив понижение температуры затвердевания олова при растворении в нем свинца, можно вычислить молекулярный вес последнего, руководствуясь правилами, выведенными для водных растворов (см. §76). По понижению температуры затвердения были определены молекулярные веса многих металлов, причем оказалось, что металлы в разбавленных металлических растворах большей частью существуют в виде отдельных атомов.

Для определения состава сплавов методы химического анализа мало пригодны, так как во многих случаях невозможно выделить из сплава образующиеся соединения металлов. Поэтому при изучении сплавов на первом месте стоят физические методы исследования. В разработке этих методов выдающаяся роль принадлежит русскому ученому Курнакову*, создавшему новую научную дисциплину — физико-химический анализ.

Физико-химический анализ позволяет количественно исследовать ход изменения какого-либо физического свойства (давления пара, температуры плавления, плотности, вязкости, электропроводности и т. п.) системы, образованной обычно двумя веществами при непрерывно меняющемся ее составе. Результаты исследования наносят на диаграмму состав — свойство, причем состав всегда откладывается по горизонтальной оси и выражается в процентах одного из компонентов (составных частей) системы, а свойство, выраженное числовым значением соответствующей физиче-

---

* Курнаков Николай Семенович (1860—1941) — русский ученый, много лет занимавшийся изучением строения и свойств комплексных соединений, а затем исследованием металлических сплавов. Для изучения последних Курнаков применил термический анализ и другие приемы созданного им физико-химического анализа, а также металлографию (см. сноску на стр. 532). Его исследования вскрыли ряд весьма важных закономерностей, объясняющих поведение металлов при сплавлении и позволяющих заранее предсказать физико-химические и механические свойства сплавов.

Наряду с исследованиями сплавов Курнаков уделял много времени и внимания изучению природных соляных растворов. Его работы в этой области позволили разрешить ряд важнейших проблем в использовании отечественных соляных ресурсов и привели к открытию месторождений калийных солей в Соликамском районе.

ской константы, — по вертикальной оси. Такие диаграммы не только позволяют по виду полученных кривых обнаруживать происходящие в системе превращения, но и дают указания относительно характера этих превращений, состава получающихся продуктов, образования твердых растворов и т. д. В настоящее время методами физико-химического анализа широко пользуются в металлургической, силикатной, химической и других отраслях промышленности.

Многочисленные работы Курнакова по выяснению природы металлических сплавов внесли ясность в понимание процессов, происходящих при затвердевании сплавов. В частности, при изучении сплавов им были открыты химические соединения, состав которых может изменяться в довольно широких пределах. Эти соединения переменного состава Курнаков назвал **бертоллидами**, по имени французского ученого Бертолле (1748—1822), допускавшего их существование, предложив для обычных соединений постоянного состава название **дальтониды**.

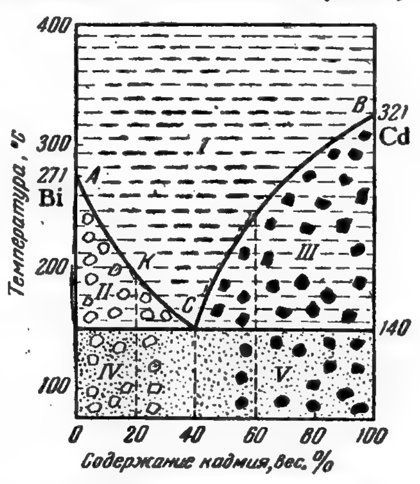


Рис. 124. Диаграмма плавкости системы висмут — кадмий.

Из различных видов физико-химического анализа при изучении сплавов чаще всего применяется **термический анализ**, начало которому было положено в шестидесятых годах прошлого века русским металлургом Д. К. Черновым.

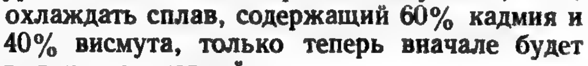
Термический анализ заключается в построении и изучении диаграмм плавкости, которые выражают зависимость температур плавления сплавов от процентного содержания составных частей.

Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим несколько примеров.

На рис. 124 изображена диаграмма плавкости системы висмут — кадмий. По горизонтальной оси указано процентное содержание металлов в сплаве, по вертикальной — точки плавления. Точка *A* кривой *ACB* показывает температуру плавления чистого висмута (271 °C). По мере прибавления к нему кадмия температура плавления понижается вплоть до некоторой точки *C*, а затем при дальнейшем увеличении содержания кадмия в смеси снова начинает расти по кривой *CB*, пока не достигнет точки *B*, показывающей температуру плавления чистого кадмия (321 °C). Если исходить из кадмия, постепенно прибавляя к смеси все больше и больше вис-

мута, то сначала температуры плавления будут понижаться до точки *C*, а затем возрастать до точки *A*.

При охлаждении жидкого сплава, содержащего, положим, 20% кадмия и 80% висмута, из него при некоторой температуре, соответствующей точке *K*, начнет выкристаллизовываться чистый висмут, так что остающийся жидкий сплав будет становиться беднее этим веществом. По мере выделения кристаллов висмута температура будет падать, и когда достигнет точки *C* (140 °C), весь остававшийся жидким сплав начнет затвердевать как одно целое, при постоянной температуре. Аналогичная картина получится, если



охлаждать сплав, содержащий 60% кадмия и 40% висмута, только теперь вначале будет выделяться кадмий.

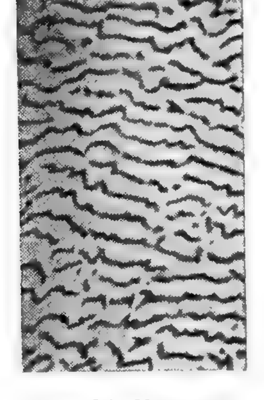
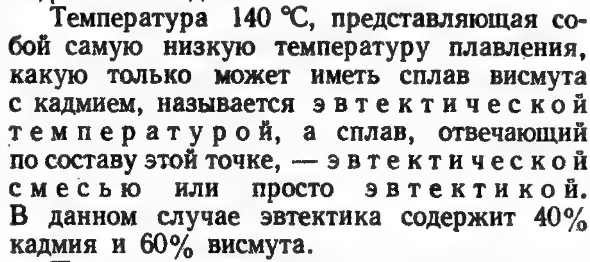


Рис. 125. Микрофотография эвтектического сплава олово — свинец.



Температура 140 °C, представляющая собой самую низкую температуру плавления, какую только может иметь сплав висмута с кадмием, называется *эвтектической температурой*, а сплав, отвечающий по составу этой точке, — *эвтектической смесью* или просто *эвтектикой*. В данном случае эвтектика содержит 40% кадмия и 60% висмута.

Пока сплав содержит меньше 40% кадмия, при охлаждении сплава выделяется висмут, играющий, таким образом, роль растворителя, кадмий же является растворенным веществом. В точке *C* роли висмута и кадмия меняются. Из сплавов, содержащих более 40% кадмия, сначала выкристаллизовывается кадмий, теперь кадмий — растворитель, а висмут — растворенное вещество. И только в том случае, когда содержание кадмия в сплаве составляет 40%, оба металла начинают кристаллизоваться одновременно, образуя эвтектику. При исследовании эвтектики под микроскопом она оказывается состоящей из мельчайших кристалликов висмута и кадмия, тесно перемешанных друг с другом *. Сплавы висмута с кадмием иного

---

* Для таких исследований, составляющих содержание специальной научной дисциплины — *металлографии*, небольшой участок сплава шлифуют и полируют, пока не получится блестящая зеркальная поверхность.

Отполированную поверхность травят раствором какой-нибудь кислоты, щелочи или другого реактива. Одни вещества сильнее разъедаются реактивом, другие меньше, и на отполированной поверхности выступают очертания составных частей сплава. Полученный шлиф изучается под микроскопом в отраженном свете. На рис. 125 показан шлиф эвтектического сплава олова и свинца. Основы металлографии были заложены более 100 лет назад русским инженером П. П. *Аносовым*, впервые начавшим применять описанный метод исследования на уральских Златоустовских заводах.

состава содержат крупные кристаллы одного из металлов, вкрапленные в сплошную массу эвтектики.

В соответствии со всем сказанным на диаграмме плавкости системы висмут — кадмий (см. рис. 124) можно выделить пять областей: *I* — жидкий сплав кадмия с висмутом; *II* — смесь жидкого сплава и кристаллов висмута; *III* — смесь жидкого сплава и кристаллов кадмия; *IV* — смесь эвтектики и кристаллов висмута; *V* — смесь эвтектики и кристаллов кадмия.

Диаграммы плавкости строят обычно, исходя из кривых охлаждения сплавов. Для получения этих кривых берут два чистых металла и приготовляют из них ряд смесей различного состава. Каждую из приготовленных смесей расплавляют и затем медленно охлаждают, отмечая через точно определенные промежутки времени температуру остывающего сплава.

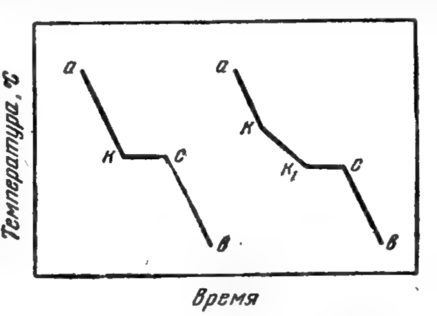


Рис. 126. Кривые охлаждения.

По данным наблюдений строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат — температуру.

На рис. 126 слева показано, какой вид имеет кривая охлаждения чистого расплавленного металла. Сначала понижение температуры идет равномерно по кривой *ak*. В точке *k* происходит перелом кривой, начинается образование твердой фазы, сопровождающееся выделением тепла, вследствие чего температура некоторое время остается постоянной (кривая идет параллельно оси абсцисс). Когда вся масса расплавленного металла затвердеет, опять начинается равномерное понижение температуры по кривой *cb*.

Иногда остановки в падении температуры наблюдаются и на кривой охлаждения твердого металла, указывая на какие-то связанные с выделением тепла процессы, происходящие уже в твердом веществе, например переход из одной аллотропической формы в другую.

Несколько иной вид имеет кривая охлаждения сплава двух металлов. Такая кривая изображена на рис. 126 справа. Точка *k*, как и на первой кривой, отвечает началу затвердевания сплава, началу выделения кристаллов одного из входящих в сплав металлов. При этом состав остающегося в жидком состоянии сплава изменяется и температура его затвердевания непрерывно понижается во время кристаллизации. Однако выделяющееся при кристаллизации тепло все же замедляет ход охлаждения, вследствие чего в точке *k* наблюдается некоторый перелом кривой. Выпадение кристаллов и равномерное понижение температуры происходят

до тех пор, пока сплав не достигнет эвтектического состава. Тогда падение температуры останавливается (точка k_1), так как эвтектика выделяется при постоянной температуре. Когда выделение эвтектики закончится, температура снова начинает падать по плавной кривой *cb*.

На основании ряда полученных таким образом кривых для различных сплавов двух металлов строится диаграмма плавкости данной системы. Построение ее для системы висмут — кадмий схематически показано на рис. 127. Кривые *1* и *7* характеризуют затвердевание чистых металлов висмута и кадмия; все остальные кривые выражают остывание сплавов с постепенно уменьшающимся содержанием висмута. Из них кривая *4* отвечает затвердеванию сплава эвтектического состава (60% висмута и 40% кадмия).

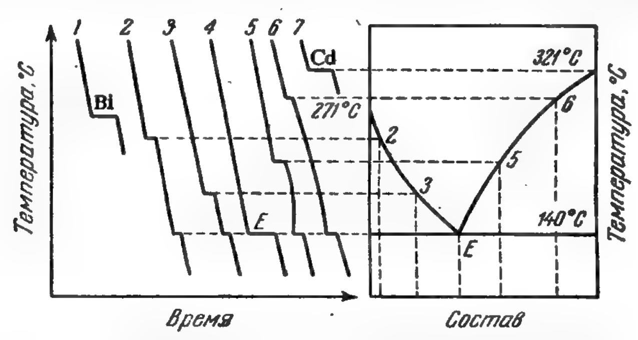


Рис. 127. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения.

Диаграммы плавкости, аналогичные рассмотренной нами, получаются только в простейших случаях, когда сплавляемые металлы не образуют ни химических соединений, ни твердого раствора. Примером подобных сплавов, кроме описанного, могут служить сплавы: меди с серебром (эвтектика содержит 28% меди и 72% серебра), свинца с сурьмой (эвтектика при 13% сурьмы и 87% свинца) и многие другие.

Более сложный вид имеют диаграммы плавкости в тех случаях, когда два металла при сплавлении не просто растворяются друг в друге, а образуют одно или несколько химических соединений.

На рис. 128 изображена диаграмма плавкости системы магний — свинец, двух веществ, образующих определённое химическое соединение Mg_2Pb. Здесь мы видим две эвтектические точки — *B* и *D*, отвечающие температурам 460 и 250 °C. Максимум на кривой *ABCDE* (точка *C*) соответствует температуре плавления Mg_2Pb, а точка *M* на оси абсцисс указывает его состав. По линии *AB* из сплава при охлаждении выделяется магний, по линии *ED* — свинец и по линии *BCD* — Mg_2Pb. Так, если охлаждать жидкий сплав,

содержащий, положим, 40% свинца (60% магния), то из него сначала будут выделяться кристаллы магния; по мере их выделения температура будет снижаться, и когда она упадет до 460 °С, вся оставшаяся еще жидкой часть сплава начнет при постоянной температуре затвердевать, образуя эвтектическую смесь мельчайших кристалликов магния и химического соединения Mg_2Pb.

Подобный же результат получится при охлаждении жидкого сплава, содержащего, например, 75% свинца, но в этом случае сначала будут выделяться кристаллы Mg_2Pb. Это будет происходить до тех пор, пока температура не снизится до 460 °С — точки образования эвтектики.

Аналогичные процессы с выделением эвтектики при 250 °С происходят при содержании в сплаве более 80% свинца (см. кривую *CDE* на рис. 128).

Таким образом, левая половина кривой от точки *A* до точки *C* представляет собой кривую плавкости сплавов магния и Mg_2Pb, а правая — от точки *C* до точки *E* — кривую плавкости сплавов свинца и Mg_2Pb.

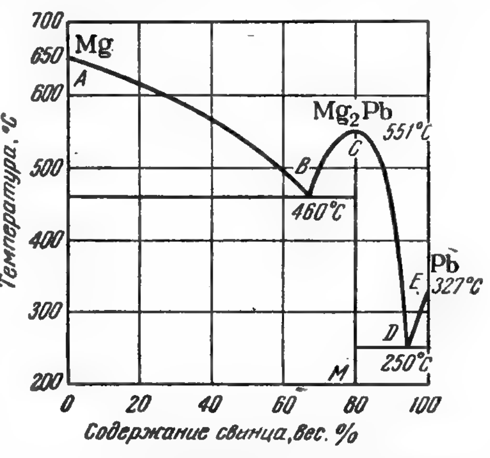


Рис. 128. Диаграмма плавкости системы магний — свинец.

Если два металла образуют при сплавлении несколько химических соединений, то на кривой плавкости получается такое же число максимумов, определяющих состав этих соединений.

Таким образом, термический анализ позволяет судить как о природе сплавов вообще, так и о числе и составе соединений, образуемых сплавляемыми металлами, от чего в конечном счете зависят все свойства сплавов.

Пример. По диаграмме плавкости системы висмут — кадмий определить: а) какой металл будет выделяться в первую очередь при охлаждении жидкого сплава, содержащего 50% висмута и 50% кадмия; б) сколько граммов этого металла выделится из 500 *г* сплава до момента образования эвтектики.

1. Из рис. 124 (см. стр. 531) видно, что точка, отвечающая температуре, при которой начинается затвердевание сплава, лежит на кривой *BC*. Поэтому при охлаждении сплава в первую очередь будет выделяться кадмий до тех пор, пока состав остающейся жидкой части сплава не достигнет эвтектики.

2. Так как эвтектика содержит 60% висмута, то, очевидно, весь висмут должен будет войти в состав эвтектики. Тогда масса входящего в эвтектику кадмия определится из пропорции

$$60 : 40 = 250 : x$$

откуда $$x = \frac{40 \cdot 250}{60} = 166{,}7 \text{ г кадмия}$$

Следовательно, до момента образования эвтектики выделится:

$$250 - 166{,}7 = 83{,}3 \text{ г кадмия}$$

Благодаря термическому анализу открыто существование огромного числа соединений одних металлов с другими, носящих общее название интерметаллических соединений. Больше всего таких соединений, насколько пока известно, образуют щелочные и щелочноземельные металлы с металлами нечетных подгрупп, обладающими сравнительно слабыми металлическими свойствами.

Состав интерметаллических соединений обычно выражается формулами, совершенно несовместимыми с теми валентностями, которые металлы проявляют в соединениях с металлоидами. Так, например, натрий образует с оловом и свинцом следующие ряды соединений:

$$NaSn_6,\ NaSn_4,\ NaSn_3,\ NaSn_2,\ NaSn,\ Na_4Sn_3,\ Na_2Sn,\ Na_3Sn,\ Na_4Sn,$$
$$NaPb_5,\ Na_4Pb_9,\ NaPb,\ Na_2Pb,\ Na_4Pb$$

Многие интерметаллические соединения очень прочны и не разлагаются при температурах, лежащих значительно выше их точек плавления.

Интерметаллические соединения обладают способностью растворяться в жидком аммиаке, образуя проводящие ток растворы. При электролизе таких растворов один из металлов, менее электроположительный, выделяется на аноде, другой — на катоде. Например, при электролизе раствора Na_4Pb_9 на аноде выделяется свинец, а на катоде — натрий.

В растворах интерметаллические соединения могут вступать в реакции обмена с различными солями. Например:

$$2Ca(NO_3)_2 + K_4Pb = Ca_2Pb + 4KNO_3$$

Металлы могут вытесняться из интерметаллических соединений другими металлами совершенно так же, как из обыкновенных солей.

Образование интерметаллических соединений теоретически пока еще не объяснено. Установлено лишь, что очень близкие по химическим свойствам металлы обычно не образуют соединений друг с другом.

В последнее время при изучении сплавов широко применяются методы рентгеновского анализа, позволяющие устанавливать внутреннее строение кристаллов, образующих сплав, и определять их кристаллические решетки.

Свойства сплавов во многом отличаются от свойств сплавляемых металлов, отнюдь не являясь их средними арифметическими, ввиду образования при сплавлении различных химических соединений или твердых растворов.

Температура плавления сплавов очень часто бывает ниже температуры плавления наиболее легкоплавкой составной части сплава. Примером сплава с очень низкой температурой плавления может служить сплав, состоящий из свинца (4 части), олова (2 части), висмута (6 частей) и кадмия (1 часть). Он плавится около 75 °С,

т. е. уже при опускании в горячую воду, между тем как температура плавления самого легкоплавкого из четырех названных металлов — олова равна 231,9 °С. Наоборот, твердость сплавов обычно больше твердости их составных частей, особенно если при сплавлении образуются химические соединения металлов, которые, как правило, тверже, чем сплавляемые металлы, но зато и более хрупки. Очень большой твердостью обладают сплавы, содержащие твердые растворы.

197. Получение металлов высокой чистоты. Развитие в последние годы ряда новых отраслей техники ставит перед промышленностью задачу получения металлов значительно более высокой степени чистоты, чем допускалось ранее. Так, например, для надежной работы ядерного реактора необходимо, чтобы в расщепляющихся материалах такие «опасные» примеси, как бор, кадмий и другие, содержались в количестве, не превышающем миллионных долей процента. Чистый цирконий, являющийся одним из лучших конструкционных материалов для атомных реакторов, становится совершенно непригодным для этой цели, если в нем содержится даже незначительная примесь гафния. В используемом в качестве полупроводника германии (см. § 224) допускается содержание не более одного атома фосфора, мышьяка или сурьмы на 10 миллионов атомов металла. В жаропрочных сплавах, широко применяемых в современных авто- и ракетостроении, совершенно недопустима даже ничтожная примесь свинца или серы.

Исследование металлов, полученных в весьма чистом состоянии, показало, что прежние представления об их свойствах являются в ряде случаев ошибочными. Многие металлы, считавшиеся хрупкими, непластичными, обладают в чистом виде высокой пластичностью. Так, например, титан оказался настолько пластичным, что его можно ковать, прокатывать в тонкие листы, ленты и т. д. Весьма пластичным является и чистый хром. Алюминий высокой степени чистоты так же мягок, как и свинец; электропроводность же его значительно выше, чем у обычного алюминия.

Чистые металлы могут быть получены электролизом, восстановлением из различных химических соединений водородом, кальцием, магнием или алюминием и другими способами, однако степень чистоты получаемых по этим способам металлов недостаточна для современной техники. Поэтому в последние годы разработаны специальные методы очистки металлов. Из этих методов наиболее перспективными являются: 1) очистка металлов путем их переплавки в вакууме; 2) так называемая «зонная» плавка металлов и 3) разложение летучих соединений металлов на раскаленной поверхности.

Очистка металлов путем их переплавки в вакууме основана на различии температур кипения очищаемого металла и имеющихся в нем примесей. При работе по этому

методу отгоняют либо примеси от металла, либо очищаемый металл от примесей. Метод используется для получения весьма чистых лития, кальция, стронция и бария. Он может быть также применен для получения хрома, марганца и бериллия.

«Зонная» плавка основана на различии в растворимости примесей в твердой и жидкой фазах очищаемого металла. При «зонной» плавке лодочку или тигель специальной формы со слитком (стержнем) очищаемого металла передвигают с весьма малой скоростью (несколько миллиметров в час) через печь. При этом происходит расплавление небольшого участка (зоны) металла, находящегося в данный момент в печи. По мере продвижения лодочки (тигля) зона жидкого металла перемещается от одного конца слитка к другому. Примеси, содержащиеся в металле, собираются в зоне плавления, перемещаются вместе с ней и после окончания плавки оказываются в конце слитка. Многократное повторение операций дает возможность получить металл весьма высокой степени чистоты.

Путем «зонной» плавки очищают от примесей германий, кремний, олово, алюминий, висмут и галлий.

Разложение летучих соединений металлов на нагретой поверхности. Титан, цирконий, хром, тантал, ниобий, кремний и ванадий легко образуют химические соединения, летучие при сравнительно невысоких температурах. При соприкосновении таких соединений с раскаленной поверхностью они разлагаются, образуя слой весьма чистого металла.

В качестве примера опишем получение чистого циркония. Этот металл легко реагирует с иодом, образуя газообразное при 200—300 °С соединение. Таким образом, если нагревать смесь циркония, загрязненного примесями, с иодом, то цирконий будет отделяться от примесей и переходить в газообразную фазу. Пропуская образовавшийся газ над нагретой до 1200—1400 °С проволокой, его разлагают на составные компоненты. При этом цирконий осаждается на проволоке, а освободившийся иод отделяется и может быть использован для обработки новых порций загрязненного циркония.

ГЛАВА XIX

ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Элементы первой группы периодической системы характеризуются прежде всего одинаковым строением внешнего электронного слоя атомов, в котором у всех членов группы содержится только один электрон. Но второй снаружи электронный слой у отдельных элементов группы построен различно. Это обстоятельство оказывает большое влияние на свойства соответствующих элементов и вызывает деление группы на две подгруппы — главную и побочную. Главную подгруппу образуют типические элементы — литий и натрий и сходные с ними по строению атомов элементы четных рядов больших периодов — калий, рубидий и цезий, содержащие в предпоследнем слое восемь электронов *. К побочной подгруппе относятся элементы нечетных рядов больших периодов — медь, серебро и золото, с восемнадцатью электронами в предпоследнем слое.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Литий . . .	Li	6,939	3	2	1				
Натрий . . .	Na	22,9898	11	2	8	1			
Калий . . .	K	39,102	19	2	8	8	1		
Рубидий . .	Rb	85,47	37	2	8	18	8	1	
Цезий . . .	Cs	132,905	55	2	8	18	18	8	1

198. Общая характеристика щелочных металлов. Название «щелочные металлы» присвоено элементам главной подгруппы первой группы ввиду того, что гидроокиси двух главных представителей этой группы — натрия и калия — издавна были известны под названием «щелочей». Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Дэви в 1807 г. впервые получил свободные калий и натрий.

---

* К этой же подгруппе относится искусственно полученный элемент франций (№ 87).

Имея в наружном слое только один электрон, удаленный от ядра на значительное расстояние (см. стр. 111), атомы щелочных металлов чрезвычайно легко отдают его, превращаясь в положительные однозарядные ионы с устойчивой оболочкой соответствующего инертного газа. Поэтому щелочные металлы являются наиболее типичными представителями металлов. Все металлические свойства выражены у них особенно резко. Щелочные металлы совершенно не способны присоединять электроны.

Одинаковое строение не только наружного, но и предпоследнего электронного слоя обусловливает большое сходство щелочных металлов друг с другом. Но в то же время увеличение заряда ядра и общего числа электронов в атоме при переходе от лития к цезию создает некоторые качественные различия между отдельными членами группы. Как и в других группах, эти различия проявляются главным образом в более легкой отдаче валентных электронов и усилении металлических свойств с возрастанием порядкового номера.

199. Щелочные металлы в природе. Получение и свойства щелочных металлов. Вследствие очень легкой окисляемости щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к наиболее распространенным на земле элементам: содержание натрия в земной коре составляет 2,40, а калия 2,35 вес. %. Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа. Хлористый натрий находится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. В верхних слоях этих отложений иногда содержатся довольно значительные количества калия, преимущественно в виде хлористого калия и в виде двойных солей с натрием и магнием. Однако большие скопления калиевых солей, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются соликамские месторождения в СССР, стассфуртские — в ГДР и эльзасские — во Франции. Залежи натриевой селитры находятся в Чили. Сода содержится в воде многих озер. Наконец, огромные количества сульфата натрия находятся в заливе Кара-Богаз-Гол Каспийского моря, где эта соль в зимние месяцы толстым слоем осаждается на дно залива.

Значительно меньше, чем натрий и калий, распространены остальные три щелочных металла: литий, рубидий и цезий. Чаще других встречается литий, но содержащие его минералы редко образуют большие скопления. Следы лития можно обнаружить в воде многих минеральных источников, в почве, а также в золе некоторых растений, как, например, свеклы, табака, хмеля. Рубидий и цезий содержатся в малых количествах в некоторых литиевых минералах.

Щелочные металлы всегда находятся в соединениях в виде положительно заряженных ионов. Так как атомы щелочных метал-

лов очень легко окисляются, отдавая свои электроны, то ионы их, наоборот, трудно восстанавливаются. Поэтому для восстановления ионов щелочных металлов обычно прибегают к наиболее энергичному восстановителю — электрическому току. Натрий и калий получают в технике электролизом расплавленных гидроокисей или расплавленных хлористых солей; литий получается электролизом расплавленного хлористого лития или смеси расплавленных хлористого лития и хлористого калия.

Все щелочные металлы обладают сильным металлическим блеском, который хорошо можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления.

Щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, высокой электропроводностью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий (0,534 *г/см³*), наиболее низкую температуру плавления (28,5 °C) — цезий.

Важнейшие физические константы щелочных металлов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Важнейшие физические константы щелочных металлов

Наименование константы	Литий Li	Натрий Na	Калий K	Рубидий Rb	Цезий Cs
Плотность, *г/см³*	0,534	0,97	0,86	1,532	1,90
Темп. плавления, °C	180	97,8	63,6	38,8	28,5
Темп. кипения, °C	1350	900	776	705	688
Радиус атома, Å	1,55	1,89	2,36	2,48	2,68

Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя коллоидные растворы, окрашенные в темно-синий цвет.

Если внести в несветящее пламя газовой горелки соль щелочного металла, то она разлагается и пары освободившегося металла окрашивают пламя в тот или иной характерный для данного металла цвет. Например, литий окрашивает пламя в малиновый цвет, натрий — в желтый и т. д. Рассматривая окрашенное пламя в спектроскоп, мы увидим свойственный данному металлу спектр. Таким путем можно открыть даже незначительные следы этих элементов в исследуемом веществе.

Спектральный анализ. Многочисленные исследования спектров различных веществ, находящихся в газообразном состоянии, показали, что каждому химическому элементу, а также многим сложным веществам соответствует свой характерный спектр, отличающийся от спектров других веществ числом и расположением линий. При исследовании спектров смесей получают от каждого входящего в смесь вещества свойственный ему спектр. Таким об-

разом, по спектру можно устанавливать присутствие тех или иных веществ в смеси. На этом основан специальный метод исследования веществ, получивший название спектрального анализа.

Спектральный анализ имеет огромное значение для химии. Особенно важным он является в тех случаях, когда исследуемое вещество имеется в ничтожном количестве. Чувствительность этого метода далеко оставляет за собою чувствительность обыкновенных химических реакций. Например, характерная желтая линия в спектре натрия видна в спектроскоп, если пламя содержит всего одну миллиардную долю грамма натрия. Многие редкие элементы, встречающиеся в малых количествах, в том числе рубидий и цезий, были открыты только благодаря спектральному анализу.

По своим химическим свойствам щелочные металлы принадлежат к числу наиболее активных элементов. Активность щелочных металлов неодинакова и заметно увеличивается с возрастанием их порядковых номеров. Увеличение активности идет параллельно с увеличением атомных радиусов, т. е. расстояний между валентным электроном и ядром (см. табл. 28). Такая закономерность вполне понятна: чем дальше от ядра отодвигается валентный электрон, тем слабее становится связь между ним и ядром, тем легче он отрывается от ядра. А так как активность металлов определяется легкостью отдачи валентных электронов, то она, естественно растет в ряду литий — цезий.

Как уже было сказано ранее (см. стр. 155), прочность связи электронов в атоме оценивается величиной энергии ионизации, или ионизационным потенциалом, элемента. Наименьшие ионизационные потенциалы имеют атомы щелочных металлов.

Элемент	литий	натрий	калий	рубидий	цезий
Ионизационный потенциал, *в*	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893

Приведенные данные показывают, что при переходе от лития к цезию ионизационные потенциалы уменьшаются, следовательно, уменьшается и прочность связи наружного электрона с ядром атома.

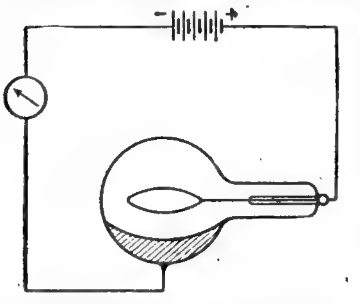


Рис. 129. Схема фотоэлемента.

С низкими ионизационными потенциалами связана способность щелочных металлов легко терять электроны при различных внешних воздействиях, в частности при действии света на чистую поверхность металла. На этом явлении основано действие фотоэлементов — приборов, непосредственно преобразующих световую энергию в электрическую. Особенно чувствительным к действию света является цезий.

Схема устройства фотоэлемента показана на рис. 129. Стеклянный шарообразный сосуд наполовину покрыт изнутри тонким слоем одного из щелочных металлов. Над слоем металла расположено кольцо или сетка из платиновой проволоки. Колба наполнена неоном или другим инертным газом при очень малом давлении. Сетку и слой металла соединяют с внешней цепью, в которую включают батарею элементов и гальванометр. При отсутствии света цепь остается разомкнутой; ток не проходит через фотоэлемент. Но если осветить поверхность металла, то с нее начинают срываться электроны,

летящие в направлении сетки и вызывающие тем самым замыкание цепи и возникновение в ней постоянного тока.

Фотоэлементы широко применяются при передаче изображений на расстояние (например, телевидение), в различных сигнализационных установках, для автоматической регулировки механизмов в звуковом кино и т. п.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом. Рубидий и цезий даже самовоспламеняются на воздухе; литий, натрий и калий загораются при небольшом нагревании. Чрезвычайно характерно, что только литий, сгорая, образует нормальный окисел Li_2O, остальные же щелочные металлы превращаются в перекиси состава:

$$Na_2O_2; \quad K_2O_4; \quad Rb_2O_4; \quad Cs_2O_4$$

Строение перекисей типа M_2O_4, где M — щелочной металл, точно не установлено.

Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, особенно с хлором и фтором.

Так как в ряду напряжений щелочные металлы стоят далеко впереди водорода, то они вытесняют водород не только из кислот, но и из воды (где концентрация водородных ионов очень мала), образуя сильные основания:

$$2K + 2HOH = 2KOH + H_2$$

Легко отдавая при химических реакциях свои валентные электроны, *щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями*.

Восстановительная способность щелочных металлов настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода, превращая их в отрицательно заряженные ионы H' с электронной конфигурацией инертного газа гелия. Так, при нагревании щелочных металлов в струе водорода получаются твердые кристаллические вещества типа MH, называемые г и д р и д а м и, в состав которых входит отрицательно заряженный водород:

$$2Na + H_2 = 2Na^+H^-$$

С водой гидриды взаимодействуют с образованием водорода и щелочи:

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$

По своему химическому характеру гидриды несколько напоминают соли галогеноводородных кислот. Гидриды щелочных металлов растворяются в жидком аммиаке, образуя проводящие ток растворы. При электролизе таких растворов на катоде выделяется металл, а на аноде — водород; следовательно, последний находится в растворе в виде анионов H':

$$MH \rightleftarrows M^{\cdot} + H'$$

Щелочные металлы образуют большое число солей. За исключением нескольких солей лития (LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4), почти все соли щелочных металлов легко растворимы в воде. Поэтому, если для реакции требуется тот или иной анион, его обычно берут в виде соли щелочного металла. Растворы солей, образованных слабыми кислотами, вследствие гидролиза имеют сильнощелочную реакцию.

Щелочные металлы и их соединения широко используются в технике. Смазки, содержащие соединения лития, сохраняют высокие смазочные свойства в пределах от 120 до минус 60 °С и находят широкое применение в авиации. Небольшая добавка едкого лития увеличивает мощность щелочных электрических аккумуляторов и втрое удлиняет срок их службы. Хлористый и бромистый литий применяются в подводных лодках для очистки воздуха. Литиевые соединения входят в состав оптических стекол и т. д. Цезий и рубидий применяются для изготовления фотоэлементов. Особенно же большое практическое значение имеют натрий, калий и их соли.

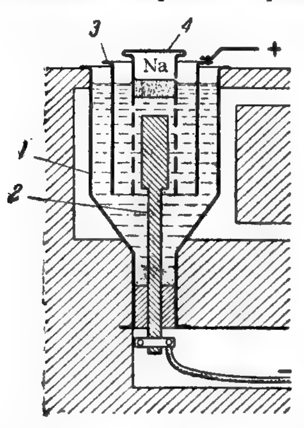


Рис. 130. Схема установки для получения металлического натрия из едкого натра:

1 — реакционный сосуд; *2* — катод; *3* — анод; *4* — стальной цилиндр с сеткой и крышкой.

200. Натрий (Natrium); ат. вес 22,9898. Как уже было указано, металлический натрий получается или электролизом расплавленного едкого натра, к которому прибавляют около 12% соды, или электролизом хлористого натрия.

Схема установки для получения натрия из едкого натра изображена на рис. 130. Стальной сосуд *1*, вмещающий до 200 *кг* едкого натра и вмазанный в печь, обогревается снаружи раскаленными газами для поддержания едкого натра в расплавленном состоянии. Катодом служит толстый никелевый или медный стержень *2*, проходящий сквозь дно сосуда, анодом — никелевый цилиндр *3*. Катод окружен стальной сеткой, переходящей вверху в стальной цилиндр *4*, закрытый крышкой. Назначение сетки — предотвратить проникновение выделяющегося натрия к аноду.

В процессе электролиза расплавленный натрий накапливается внутри цилиндра *4*, откуда он периодически вычерпывается.

У анода вследствие разряда гидроксильных ионов выделяется кислород:

$$4OH' - 4e^- = 2H_2O + O_2$$

Образующаяся вода почти целиком испаряется, но все же некоторая часть ее разлагается током, вследствие чего у катода одновременно с натрием выделяется и водород.

Большой интерес представляет получение натрия из расплавленного хлористого натрия, являющегося значительно более дешевым продуктом, чем едкий натр.

Установка для электролиза хлористого натрия (рис. 131) состоит из стального кожуха *1*, обложенного изнутри огнеупорным кирпичом. Графитовый анод *2* окружен никелевым катодом *3*, внешние стенки которого покрыты электроизоляционным материалом. Под колоколом *4* находится сетчатая перегородка *5*, охватывающая катод. Металлический натрий собирается в кольцевом катодном пространстве и по трубке *6* переходит в сборник *7*. Хлористый натрий загружают через отверстие в крышке ванны.

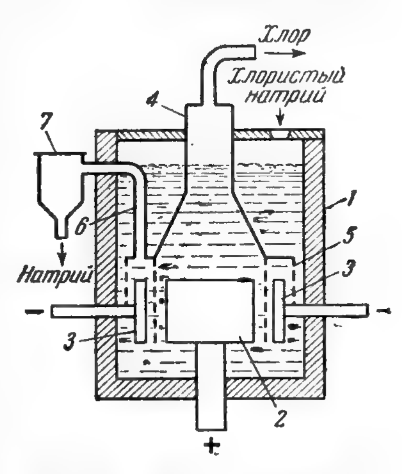


Рис. 131. Схема установки для получения металлического натрия из хлористого натрия:

1 — стальной кожух; *2* — анод; *3* — катод; *4* — колокол; *5* — сетчатая перегородка; *6* — трубка; *7* — сборник.

Недостатком способа является необходимость проведения процесса при сравнительно высокой температуре (610—650 °С), что требует довольно сложной аппаратуры.

В свободном состоянии натрий представляет собой серебристо-белый металл плотностью 0,97 *г/см*³, плавящийся при 97,8 °С. Натрий настолько мягок, что легко режется ножом. Вследствие легкой окисляемости на воздухе натрий хранят обычно под слоем керосина.

Металлический натрий имеет широкое, год от года возрастающее применение. Его используют в качестве реагента при получении ряда органических соединений, в частности тетраэтилсвинца (см. стр. 445). Он является исходным материалом для получения перекиси натрия и амида натрия — продуктов, широко используемых в химической промышленности. Натрий в небольших количествах добавляют в алюмокремниевые сплавы с целью улучшения их конструкционных свойств. Наконец, значительные количества натрия и его сплавов с калием используют в качестве теплопередающей среды в ядерных энергетических установках.

В лабораториях натрием часто пользуются для удаления следов влаги из некоторых органических растворителей.

Ежегодное производство металлического натрия только в капиталистических странах составляет около 150 тыс. *т*.

С ртутью натрий образует твердый сплав-амальгаму натрия, которая иногда используется как восстановитель вместо чистого металла.

С кислородом натрий образует два соединения: окись натрия Na_2O и перекись натрия Na_2O_2.

Окись натрия Na_2O может быть получена путем пропускания над натрием, нагретым не выше 180° С, умеренного количества кислорода или нагреванием перекиси натрия с металлическим натрием:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Окись натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроокиси натрия и выделением большого количества тепла:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Перекись натрия Na_2O_2 образуется при сжигании натрия на воздухе или в кислороде. В заводских условиях перекись натрия готовят путем нагревания металлического натрия в плоских алюминиевых чашках, помещенных в стальную трубу, через которую пропускается ток воздуха, освобожденного от двуокиси углерода. Полученный продукт имеет вид желтоватого порошка и содержит около 93% Na_2O_2. Перекись натрия обладает очень сильными окислительными свойствами. Многие органические вещества при соприкосновении с ней воспламеняются.

При осторожном растворении перекиси натрия в холодной воде получается раствор, содержащий едкий натр и перекись водорода. Напомним, что все перекиси рассматриваются в настоящее время как соли очень слабой кислоты — перекиси водорода. Поэтому взаимодействие перекиси натрия с водой по существу представляет собой гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2NaOH$$
$$O_2'' + 2H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2OH'$$

Если нагревать полученный раствор, то вследствие разложения перекиси водорода из него выделяется кислород.

При действии на перекись натрия разбавленных кислот также получается перекись водорода:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$
$$O_2'' + 2H^{\cdot} = H_2O_2$$

Ввиду образования перекиси водорода при растворении перекиси натрия в воде или в разбавленных кислотах перекись натрия широко применяется для отбелки тканей, шерсти, шелка и т. п.

Важное значение имеет реакция взаимодействия перекиси натрия с двуокисью углерода:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

$$\left|\begin{array}{l} O_2^{--} + 2e^- = 2O^{--} \\ O_2^{--} - 2e^- = O_2 \end{array}\right.$$

На этой реакции основано применение перекиси натрия в изолирующих противогазах, а также в подводных лодках для поглощения выдыхаемой людьми двуокиси углерода и одновременного пополнения запаса кислорода в воздухе.

Гидроокись натрия NaOH представляет собой твердое белое, очень гигроскопическое вещество, плавящееся при 328 °С. Ввиду сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и другие органические вещества она называется также е д к и м н а т р о м («натр» — старое название окиси натрия).

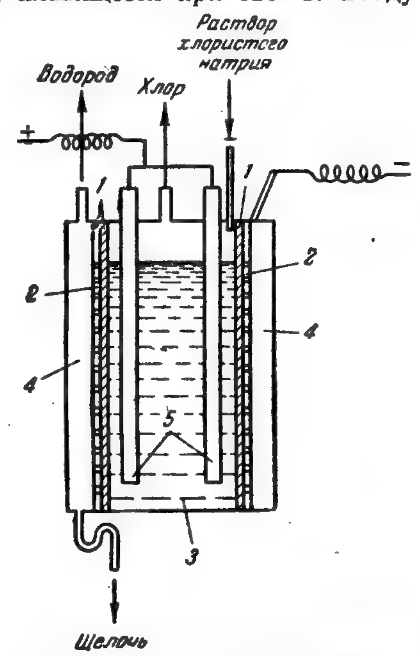


Рис. 132. Схема электролитической ванны с вертикальной диафрагмой:

1 — диафрагма; 2 — катод; 3 — анодное пространство; 4 — катодное пространство; 5 — аноды.

В воде едкий натр растворяется с выделением большого количества тепла вследствие образования различных гидратов.

Едкий натр должен храниться в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха двуокись углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

Основным способом получения едкого натра является электролиз водного раствора хлористого натрия. При пропускании через последний электрического тока у катода разряжаются ионы водорода и одновременно происходит накопление гидроксильных ионов (ср. стр. 523), в результате чего получается едкий натр; у анода выделяется хлор. Очень важно, чтобы продукты электролиза не смогли смешиваться, так как едкий натр, взаимодействуя с хлором, образует хлористый натрий и гипохлорит натрия:

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

Существует несколько способов воспрепятствовать проникновению хлора в раствор едкого натра. Чаще других применяется д и а ф р а г м е н н ы й с п о с о б, при котором анодное и катодное пространства отделены друг от друга перегородкой из асбеста. В электролитических ваннах, служащих для получения едкого натра по этому способу (рис. 132), вертикально установленная диафрагма *1*, плотно прилегающая к стальному дырчатому катоду *2*, отделяет анодное пространство *3* от катодного *4*. Анодами служат графитовые стержни *5*. В процессе электролиза в анодное пространство непрерывно поступает раствор хлористого натрия, а из катодного вытекает раствор, содер-

жащий смесь хлористого и едкого натра. При его выпаривании выкристаллизовывается хлористый натрий и остается почти чистый раствор щелочи. Последний отделяют от хлористого натрия и выпаривают до полного удаления воды. Полученную щелочь сплавляют и отливают в формы. Побочными продуктами при получении едкого натра являются хлор и водород.

Несколько иначе протекает электролиз раствора хлористого натрия, если катодом служит металлическая ртуть. В этом случае у катода разряжаются не ионы водорода, а ионы натрия. Выделяющийся натрий растворяется в ртути, образуя жидкий сплав, так называемую амальгаму натрия. Горячая вода легко разлагает амальгаму, причем получается едкий натр, выделяется водород и освобождается ртуть. Таким образом, пользуясь в качестве катода ртутью, можно получать совершенно чистый едкий натр, не содержащий в виде примеси хлористого натрия.

На рис. 133 показана схема установки для получения едкого натра по ртутному способу. Установка состоит из двух частей — электролизера *1*, где происходит образование амальгамы натрия, и разлагателя *2*, в котором получается едкий натр и выделяется водород. На дно электролизера налит слой

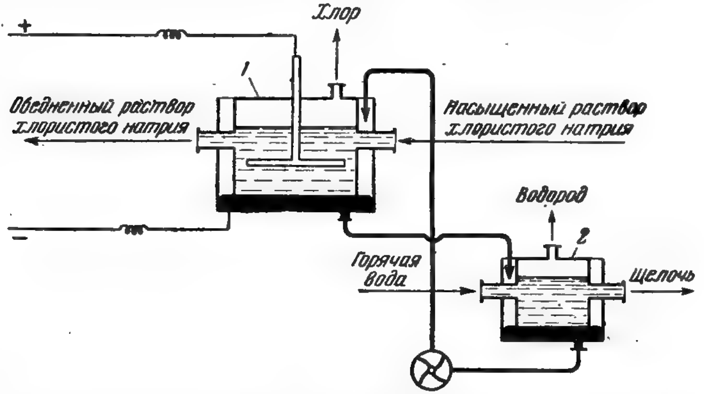


Рис. 133. Схема установки для получения едкого натра по ртутному способу:

1 — электролизер; *2* — разлагатель.

ртути. Насыщенный раствор хлористого натрия непрерывно поступает в электролизер с одной стороны, а обедненный раствор с меньшим содержанием хлористого натрия выходит с другой стороны. Выделяющийся хлор отводится сверху, а амальгама натрия непрерывно перетекает в разлагатель *2*, где разлагается поступающей в него горячей водой. Образующийся раствор щелочи вытекает через специальный отвод; водород удаляется через трубу вверху разлагателя. Регенерированная ртуть с помощью ртутного элеватора снова возвращается в электролизер *1*.

Кроме электролитического способа получения едкого натра, иногда еще применяется более старый способ — кипячение раствора соды с гашеной известью:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow \downarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

По окончании реакции раствор сливают с осадка углекислого кальция и, выпарив воду, сплавляют полученный едкий натр.

Едкий натр является одним из важнейших продуктов основной химической промышленности. Достаточно указать, что ежегодная мировая (без СССР) выработка его превышает 7,5 млн. *т*.

В технике едкий натр часто называют каустической содой. Огромные количества последней потребляет нефтяная промышленность, где это вещество применяют для очистки продуктов переработки нефти, мыловаренная промышленность, бумажная, текстильная, производство искусственного волокна и ряд других.

Производство едкого натра в нашей стране в 1963 г. составило 1,05 млн *т*, что почти в 20 раз превышает выработку едкого натра в дореволюционной России.

Амид натрия $NaNH_2$, твердое вещество с температурой плавления 210 °С. Образуется в результате действия газообразного или жидкого аммиака на металлический натрий, находящийся в расплавленном состоянии или в виде раствора в диэтиланилине:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

Амид натрия широко применяется в органическом синтезе, в частности при получении индиго.

Соли натрия. Натрий образует соли со всеми известными кислотами. Так как важнейшие соли натрия были описаны при рассмотрении свойств соответствующих кислот, то здесь мы только напомним их.

$NaCl$ — хлористый натрий (см. стр. 309).

Na_2S — сульфид натрия, или сернистый натрий (см. стр. 339).

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — тиосульфат натрия (см. стр. 342).

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — десятиводный сульфат натрия, или глауберова соль (см. стр. 347).

$NaNO_3$ — нитрат натрия, или натриевая селитра (см. стр. 386).

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — карбонат натрия, или сода (см. стр. 417).

Na_2SiO_3 — силикат натрия, или растворимое стекло (см. стр. 472).

Очень многие соли натрия образуют кристаллогидраты с довольно большим содержанием кристаллизационной воды.

Все соли натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция эта позволяет обнаруживать присутствие самых ничтожных количеств натрия в исследуемом веществе.

201. Калий (Kalium); ат. вес 39,102. По внешнему виду, а также по физическим и химическим свойствам калий очень похож на натрий, но обладает еще большей активностью. Подобно натрию, он имеет серебристо-белый цвет, плавится при низкой температуре, быстро окисляется на воздухе и бурно реагирует с водой с выделением водорода.

Гидроокись калия, или едкое кали, получается аналогично едкому натру — электролизом растворов хлористого калия. Хотя действие его такое же, как и едкого натра, но применяется он гораздо реже, чем последний, ввиду более высокой стоимости.

Соли калия очень сходны с солями натрия. Но, в отличие от последних, соли калия обычно выделяются из растворов без кристаллизационной воды, в то время как многие соли натрия содержат кристаллизационную воду. Будучи внесены в пламя газовой горелки, соли калия сообщают ему характерную розово-фиолетовую окраску. Если соль калия содержит хотя бы незначительную примесь натрия, то эта окраска легко маскируется желтой окраской, сообщаемой пламени натрием. Однако она хорошо заметна при рассматривании пламени сквозь синее стекло, поглощающее желтые лучи.



Рис. 134. Влияние содержания в почве солей калия на развитие овса.

Калий принадлежит к числу элементов, необходимых для питания растений, поэтому его соли играют важную роль в сельском хозяйстве. Значение калийных солей для растений установлено многими опытами и наблюдениями. На рис. 134 показано, например, влияние калия на развитие овса. В двух банках был посеян овес, но в левой банке почва не содержала солей калия, а в правой они имелись. Результаты опыта говорят сами за себя.

Хотя в почве находятся довольно значительные количества калия, но и уносится его с некоторыми культурными растениями также очень много. Особенно много калия уносят лен, конопля и табак.

Калий отлагается в растениях главным образом в стеблях, поэтому удобрение земли навозом, содержащим солому, отчасти пополняет убыль калия. Но так как стебли перечисленных выше растений используются для промышленных целей, то в конце концов бо́льшая часть калия уходит из почвы, и для пополнения убыли этого вещества необходимо вносить в почву калийные удобрения. Источником получения калийных удобрений служат естественные отложения калийных солей. В СССР такие отложения находятся в районе Соликамска. Пласты соли, состоящие главным образом из карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и сильвинита $KCl \cdot NaCl$, залегают на большой площади между верховьями Камы и предгорьями Урала. Соликамские месторождения были открыты в двадцатых годах нашего столетия.

В пределах СССР калийные месторождения имеются также в Саратовской области и в Западной Украине. По запасам калийных солей наша страна занимает первое место в мире.

ПОДГРУППА МЕДИ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Медь	Cu	63,54	29	2	8	18	1		
Серебро . .	Ag	107,870	47	2	8	18	18	1	
Золото . . .	Au	196,967	79	2	8	18	32	18	1

202. Общая характеристика элементов подгруппы меди. К подгруппе меди относятся три элемента — м е д ь, с е р е б р о и з о л о т о, с которых начинаются нечетные ряды больших периодов в таблице Менделеева. Подобно щелочным металлам, все три элемента имеют в наружном слое атома по одному электрону, предпоследний же их электронный слой построен по-иному: в атомах щелочных металлов (кроме лития) он состоит из восьми электронов, а в атомах элементов подгруппы меди — из восемнадцати.

Различие в строении предпоследнего слоя вызывает и довольно резкое различие в свойствах элементов обеих подгрупп, зависящее, по-видимому, от относительных размеров их атомов. В табл. 29

Таблица 29

Радиусы атомов и ионизационные потенциалы элементов подгруппы меди и щелочных металлов

Элемент	Радиус атома Å	Ионизационный потенциал *в*	Элемент	Радиус атома Å	Ионизационный потенциал *в*
Медь	1,28	7,724	Калий	2,36	4,339
Серебро . . .	1,44	7,574	Рубидий . .	2,48	4,176
Золото . . .	1,44	9,223	Цезий	2,68	3,893

сопоставлены радиусы атомов и ионизационные потенциалы элементов подгруппы меди и щелочных металлов, находящихся в тех же периодах.

Данные, приведенные в этой таблице, показывают, что в атомах меди, серебра и золота наружный электрон находится гораздо ближе к ядру, а следовательно, должен сильнее притягиваться к нему, чем в атомах соответствующих щелочных металлов. В связи с этим и ионизационные потенциалы, т. е. энергия, которую надо затратить, чтобы оторвать электрон от атома, у элементов подгруппы меди гораздо больше, чем у щелочных металлов. Действительно, щелочные металлы очень легко отдают внешний электрон, элементы же подгруппы меди удерживают его довольно прочно. Поэтому они гораздо труднее окисляются и, наоборот, их ионы легко восстанавливаются; они не разлагают воду, гидроокиси их являются сравнительно слабыми основаниями и т. д. В то же время

восемнадцатиэлектронный слой, устойчивый у других элементов, здесь еще не вполне стабилизировался и способен к частичной потере электронов. Так, медь наряду с одновалентными катионами образует и двухвалентные, которые даже более характерны для нее. Точно так же для золота более характерны соединения, в которых оно трехвалентно. Серебро в своих обычных соединениях одновалентно, но иногда бывает двух- и трехвалентным.

203. Медь (Cuprum); ат. вес 63,54. Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико (0,01 вес. %), однако она чаще, чем другие металлы, встречается в самородном состоянии, причем самородки меди достигают значительной величины. Этим, а также сравнительной легкостью обработки объясняется то, что медь ранее других металлов была использована человеком для изготовления орудий и предметов обихода.

В настоящее время медь добывают только из руд. Последние, в зависимости от характера входящих в их состав соединений, подразделяют на окисные и сульфидные. Сульфидные руды имеют наибольшее значение, поскольку из них выплавляется 80% всей добываемой меди.

Важнейшими минералами, входящими в состав медных руд, являются: халькозин, или медный блеск, Cu_2S; халькопирит, или медный колчедан, $CuFeS_2$; куприт Cu_2O и малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Общая выплавка меди из руд составила в 1962 г. только в капиталистических странах 4,34 млн. *т*. Наибольшее количество меди добывается в США, Чили, Северной Родезии, Канаде и Конго.

В СССР богатые месторождения медных руд находятся на Урале, в Казахстане и в Закавказье.

Медные руды, как правило, содержат такое количество примесей, что непосредственное получение из них меди экономически невыгодно. Поэтому в металлургии меди особенно важную роль играет флотационный способ обогащения руд, позволяющий использовать руды с очень небольшим содержанием меди.

Из окисных руд медь получают обычным способом — восстановлением руды углем. Обработка же сульфидных руд, особенно содержащих железо, гораздо сложнее. В этом случае руду сначала подвергают неполному обжигу, чтобы удалить часть серы в виде сернистого ангидрида и превратить содержащийся в руде сульфид железа FeS в закись железа FeO. Выделяющийся сернистый ангидрид обычно используют для производства серной кислоты.

Для получения меди из сульфидных руд обожженную руду сплавляют в шахтных или отражательных печах с кремнеземом и коксом. При этом бо́льшая часть железа переходит в шлак в виде силиката железа $FeSiO_3$, медь же превращается в сульфид Cu_2S, который вместе с остающимся еще в руде сульфидом железа образует штейн, собирающийся на дне печи под слоем шлака.

Дальнейшая обработка штейна с целью удаления из него оставшегося железа ведется в конверторах (см. стр. 651). Сквозь находящийся в конверторе

расплавленный штейн, к которому добавлено необходимое количество песка, продувают воздух или, что более эффективно, кислород.

Химические процессы, происходящие в конверторе, довольно сложны. Находящийся в штейне сульфид железа превращается в закись железа и удаляется в виде силиката в шлаке:

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$
$$2FeO + 2SiO_2 = 2FeSiO_3$$

Медь восстанавливается до металла. При этом, вероятно, происходят следующие реакции:

$$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Выделяющееся при этих реакциях тепло поддерживает в конверторе температуру 1100—1200 °С и делает излишним расход топлива.

Вдувание воздуха продолжают до тех пор, пока не восстановится вся медь, о чем можно судить по характеру вырывающегося из конвертора пламени. Расплавленную медь выпускают из конвертора в песчаные формы, где она и застывает в виде толстых пластин.

Полученная выплавкой из руды сырая, или *черновая*, медь содержит от 2 до 3% различных примесей (цинк, никель, железо, свинец, серебро, золото и др.) и нуждается в дальнейшей очистке, или рафинировании, что производят либо так называемым сухим путем, либо с помощью электролиза.

При рафинировании сухим путем черновую медь сплавляют в токе воздуха. Часть меди окисляется до закиси меди Cu_2O, растворяющейся в расплавленной меди и отдающей свой кислород на окисление примесей неблагородных металлов. Избыток образовавшейся закиси меди восстанавливают путем введения в расплавленную массу дерева или угля. В результате получается рафинированная медь, содержащая всего около 0,5% примесей.

Для некоторых целей и прежде всего для изготовления электрических проводов требуется медь высокой степени чистоты, так как даже незначительное количество примесей сильно понижает электропроводность меди, чем вызывается бесполезная трата электрической энергии при передаче ее по проводам. Весьма чистая медь получается из сырой меди путем электролиза.

При электролитическом рафинировании меди толстые пластины сырой меди подвешивают в ванне, содержащей раствор медного купороса, и соединяют с анодом источника тока. Катодом служат тонкие пластины чистой меди, расположенные в промежутках между анодными пластинами и покрытые графитом, благодаря чему отложившаяся при электролизе медь легко от них отделяется. Электролиз ведут при очень низком напряжении тока, не превышающем 0,4 *в*. В этих условиях с анода в раствор переходят только ионы меди и тех металлов, которые стоят впереди меди в ряду напряжений (например, цинка, железа, никеля). Все же остальные примеси, содержащиеся в сырой меди, выпадают на дно ванны в виде осадка, называемого анодным шламом. У катода ввиду низкого напряжения тока разряжаются только ионы меди, и таким образом катод покрывается чистой медью. Из анодного шлама добывают серебро, золото, селен и другие ценные вещества, стоимость которых часто окупает все расходы производства.

Чистая медь — тягучий вязкий металл светло-розового цвета, легко прокатываемый в тонкие листы. Плотность меди 8,92 *г/см*^{3}, темп. пл. 1083 °C. Медь очень хорошо проводит тепло и электрический ток, уступая в этом отношении только серебру. В сухом воздухе медь почти не изменяется, так как образующаяся на ее поверхности тончайшая пленка окислов (придающая меди более темный цвет) служит хорошей защитой от дальнейшего окисления, но в присутствии влаги и двуокиси углерода поверхность меди покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди $Cu_2(OH)_2CO_3$. При нагревании на воздухе медь превращается в черную окись меди, которая при более высокой температуре разлагается, теряя кислород и переходя в закись меди Cu_2O.

Ввиду высокой тепло- и электропроводности, ковкости, хороших литейных качеств, большого сопротивления на разрыв и стойкости к коррозии медь широко используется в промышленности, занимая по масштабу своего применения первое место среди металлов после стали.

Огромные количества чистой электролитической меди (около 40% всей добываемой меди) идут на изготовление электрических проводов и кабелей. Из более или менее чистой меди выделывают различную заводскую аппаратуру: котлы, чаны для выпаривания, перегонные кубы и т. п. Широкое применение в машиностроительной промышленности, а также в электротехнике и других производствах имеют различные сплавы, содержащие медь в комбинации с другими металлами. Важнейшими из них являются: латуни (сплавы меди с цинком), бронзы (сплавы меди с оловом), нейзильбер (65% меди, 20% цинка и 15% никеля) и мельхиор (80% меди и 20% никеля), похожие по внешнему виду на серебро, константан (60% меди и 40% никеля), применяемый в магазинах сопротивлений и термоэлементах, и многие другие.

В химическом отношении медь является малоактивным металлом, хотя и соединяется непосредственно с кислородом, серой, галогенами и некоторыми другими элементами. Стоя в ряду напряжений позади водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты сами по себе не действуют на медь. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в них с образованием соответствующих солей:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Следует предполагать, что эта реакция идет в две стадии: сначала кислород окисляет медь в окись меди, а затем окись меди, как и всякий основной окисел, взаимодействует с соляной кислотой с образованием соли и воды. В таких условиях даже самые слабые кислоты могут постепенно растворять медь. Очень легко растворяется медь в азотной кислоте и в концентрированной серной кислоте при нагревании.

Все летучие соединения меди окрашивают несветящее пламя газовой горелки в синий или зеленый цвет.

Медь образует два ряда соединений, являющихся соответственно производными двух окислов: закиси меди Cu_2O и окиси меди CuO. В первом ряду соединений медь одновалентна, во втором — двухвалентна. Соединения одновалентной меди в общем менее устойчивы, чем соединения двухвалентной меди, и не имеют большого практического значения.

Соединения одновалентной меди. *Закись меди* Cu_2O встречается в природе в виде красной медной руды, или куприта. Искусственно она может быть получена путем нагревания раствора соли двухвалентной меди со щелочью и каким-нибудь сильным восстановителем, например формалином или виноградным сахаром. Сначала появляется желтый осадок, относительно которого еще не установлено, является ли он гидроокисью одновалентной меди CuOH или аморфным гелем закиси меди; при более сильном нагревании осадок переходит в красную закись меди.

Закись меди получается также при сильном накаливании меди на воздухе. Образующаяся первоначально черная окись меди при температуре около 800°С разлагается, превращаясь в красную закись меди.

При действии на закись меди соляной кислоты получается бесцветный раствор хлористой меди CuCl. Если влить этот раствор в воду, то хлористая медь выпадает в виде белого творожистого осадка, нерастворимого в воде. Она может быть получена также кипячением раствора хлорной меди $CuCl_2$ с соляной кислотой и медными стружками:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

Отметим еще очень стойкое соединение одновалентной меди — полусернистую медь Cu_2S, образующуюся при непосредственном соединении меди с серой.

Соединения двухвалентной меди. *Окись меди* CuO — черное вещество, приготовляемое обычно путем нагревания на воздухе медных обрезков, стружек или опилок до температуры красного каления. Она легко может быть получена также прокаливанием некоторых солей меди, например: основного карбоната меди (II) $Cu_2(OH)_2CO_3$ или нитрата меди (II) $Cu(NO_3)_2$ *. Окись меди является довольно энергичным окислителем. При нагревании с различными органическими веществами окись меди окисляет их, превращая углерод в двуокись углерода, а водород — в воду, причем сама восстанавливается в металлическую медь. Этой реакцией широко пользуются при элементарном анализе органических веществ для определения содержания в них углерода и водорода.

Гидроокись двухвалентной меди $Cu(OH)_2$ осаждается из растворов солей окиси меди при действии щелочей в виде голубой студенистой

* Римской цифрой, поставленной в скобках после названия соли, принято обозначать валентность входящего в ее состав металла (катиона) в тех случаях, когда металл обладает переменной валентностью и когда само название соли не указывает на величину валентности. Например: CuCl — хлорид меди (I), или хлористая медь; $CuCl_2$ — хлорид меди (II), или хлорная медь; $Fe_2(SO_4)_3$ — сульфат железа (III), или сульфат трехвалентного железа, и т. д.

массы. Уже при слабом нагревании даже под водой она разлагается, превращаясь в черную окись меди.

Гидроокись двухвалентной меди — очень слабое основание. Поэтому растворы солей двухвалентной меди в большинстве случаев имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами медь образует основные соли.

Важнейшими из солей двухвалентной меди являются:

1. *Сульфат меди* (II), или *сернокислая медь* $CuSO_4$. В безводном состоянии представляет собой белый порошок, который при поглощении воды синеет и поэтому часто применяется для обнаруживания следов влаги в различных органичеких жидкостях. Водный раствор сульфата меди имеет характерный сине-голубой цвет. Эта окраска свойственна гидратированным ионам $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$, поэтому такую же окраску имеют все разбавленные растворы солей двухвалентной меди, если только они не содержат каких-либо окрашенных анионов. Из водных растворов сульфат меди кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя прозрачные синие кристаллы триклинической системы. В таком виде он называется **медным купоросом**.

Медный купорос получают растворением медных отбросов или в горячей концентрированной серной кислоте, или в теплой разбавленной серной кислоте при свободном доступе кислорода. Применяется медный купорос для покрытия металлов медью, для приготовления некоторых минеральных красок, как средство борьбы с вредителями растений в сельском хозяйстве.

2. *Хлорид меди* (II), или *хлорная медь*, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Образует темно-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде. Получается обычно растворением основного карбоната меди в соляной кислоте. Очень концентрированные растворы хлорида меди имеют зеленый цвет, разбавленные, как обычно, — сине-голубой. Хлорид меди (II) окрашивает бесцветное пламя газовой горелки в интенсивный зеленый цвет.

3. *Нитрат меди* (II), или *азотнокислая медь*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Получается при растворении меди в азотной кислоте. Синие кристаллы нитрата меди при нагревании сначала теряют воду, а затем легко разлагаются с выделением кислорода и бурых окислов азота, переходя в черную окись меди. Применяется для получения окиси меди, а также для приготовления некоторых красок.

4. *Основной карбонат меди* (II) $Cu_2(OH)_2CO_3$. Встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Искусственно приготовляется действием соды на растворы солей двухвалентной меди:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = \downarrow Cu_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Применяется для получения хлорной меди, для приготовления синих и зеленых минеральных красок, а также в пиротехнике.

5. *Ацетат меди,* или *уксуснокислая медь,* $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Получается обработкой металлической меди или окиси меди уксусной кислотой. Обычно представляет собой смесь основных солей различного состава и цвета (зеленого и сине-зеленого). Под названием ярь-медянка применяется для приготовления масляной краски.

6. *Двойная уксусно-мышьяковистокислая соль меди* $Cu(CH_3COO)_2 \cdot \cdot Cu_3(AsO_3)_2$. Применяется под названием парижская зелень для уничтожения вредителей сельскохозяйственных культур.

Из солей меди вырабатывают большое количество минеральных красок, разнообразных по цвету: зеленых, синих, коричневых, фиолетовых и черных. Все соли меди ядовиты, поэтому медную посуду лудят, т. е. покрывают изнутри слоем олова, чтобы предотвратить возможность образования медных солей.

Комплексные соединения меди. Весьма характерным свойством ионов двухвалентной меди является их способность соединяться с молекулами аммиака с образованием так называемых комплексных ионов.

Если к раствору сернокислой меди приливать раствор аммиака, то выпадает голубой осадок основной соли, который легко растворяется в избытке аммиака, окрашивая жидкость в интенсивный синий цвет. Прибавление щелочи к полученному раствору не вызывает образования осадка гидроокиси двухвалентной меди $Cu(OH)_2$; следовательно, в этом растворе или совсем нет ионов двухвалентной меди, или их так мало, что даже при большом количестве гидроксильных ионов не может быть достигнута величина произведения растворимости $Cu(OH)_2$. Отсюда можно заключить, что ионы меди вступают во взаимодействие с прибавленным аммиаком и образуют какие-то новые ионы, которые не дают нерастворимого соединения с ионами OH'. В то же время ионы SO_4'' остаются неизмененными, так как опыт показывает, что прибавление к аммиачному раствору хлористого бария тотчас же вызывает образование осадка сернокислого бария (характерная реакция на ион SO_4'').

Исследованиями установлено, что темно-синяя окраска аммиачного раствора обусловлена присутствием в нем сложных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, образовавшихся путем присоединения к иону меди четырех молекул аммиака. При испарении воды ионы $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ связываются с ионами SO_4'' и из раствора выделяются темно-синие кристаллы, состав которых выражается формулой $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Таким образом, при взаимодействии сульфата меди (II) с аммиаком происходит реакция

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

или в ионной форме:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$$

Ионы, которые, подобно $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, *образуются путем присоединения к данному иону нейтральных молекул или других ионов, способных к самостоятельному существованию в растворах,* называются *комплексными ионами*. Соли, в состав которых входят такие ионы, получили название комплексных солей. Известны также комплексные кислоты и комплексные основания, диссоциирующие в растворах с отщеплением комплексных ионов.

При написании формул комплексных соединений комплексный ион обычно заключают в квадратные скобки. Этим отмечается, что при растворении данного соединения в воде комплексный ион остается в растворе, не распадаясь на составные части.

Подобно сульфату меди (II), реагируют с аммиаком и другие соли двухвалентной меди. Во всех этих случаях получаются темно-синие растворы, содержащие комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$.

Одновалентная медь дает с аммиаком бесцветные комплексные ионы состава $[Cu(NH_3)_2]^{\cdot}$.

Гидроокись двухвалентной меди тоже растворяется в аммиаке с образованием темно-синего раствора, содержащего ионы $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ и гидроксильные ионы:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} + 2OH^{\cdot}$$

Получающийся раствор обладает способностью растворять целлюлозу (вату, фильтровальную бумагу и т. п.) и применяется при изготовлении одного из видов искусственного волокна (см. стр. 464).

Гидроокись двухвалентной меди растворяется также в очень концентрированных растворах щелочей, образуя сине-фиолетовые растворы купритов — солей, содержащих комплексный ион $[Cu(OH)_4]''$:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2[Cu(OH)_4]$$

или в ионной форме:

$$Cu(OH)_2 + 2OH' \rightleftarrows [Cu(OH)_4]''$$

В отличие от аммиачных комплексов меди в этом случае ион меди присоединяет к себе не электронейтральные молекулы, а четыре отрицательных иона OH', вследствие чего получаются комплексные анионы, а не катионы.

Куприты очень нестойки и при разбавлении щелочных растворов водой полностью разлагаются, выделяя гидроокись меди в осадок. Таким образом, хотя гидроокись меди, растворяясь в щелочах, и проявляет кислотные свойства, но в очень слабой степени.

Из других комплексных анионов двухвалентной меди отметим также ионы $[CuCl_4]''$, образующиеся в концентрированных растворах хлорной меди и обусловливающие их зеленую окраску:

$$CuCl_2 + 2Cl' \rightleftarrows [CuCl_4]''$$

При разбавлении растворов водой ионы $[CuCl_4]''$ превращаются в обычные гидратированные ионы меди $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ и зеленая окраска растворов переходит в сине-голубую:

$$[CuCl_4]'' + 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot} + 4Cl'$$

204. Серебро (Argentum); ат. вес 107,870. Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь; содержание его в земной коре составляет всего 0,00001 вес. %. В некоторых местах (например, в Канаде) серебро встречается в самородном состоянии, но бо́льшую часть серебра получают из его соединений. Самой важной серебряной рудой является серебряный блеск, или аргенит, Ag_2S, затем роговое серебро $AgCl$. В большем или меньшем количестве серебро присутствует в качестве изоморфной примеси почти во всех медных и особенно свинцовых рудах. Из этих руд и получают около 80% всего добываемого серебра.

Ежегодная добыча серебра в капиталистических странах составляет около 6 тыс. *т*. Из этого количества почти половина добывается в Мексике и США.

В СССР серебро получают из серебро-свинцовых руд, месторождения которых имеются на Урале, Алтае, Северном Кавказе, в Казахстане и некоторых других местах.

При переработке медных и свинцовых руд, содержащих серебро, последнее выделяется вместе с этими металлами в свободном состоянии. От меди оно обычно отделяется при электролитической очистке сырой меди (см. стр. 553). Для извлечения же серебра из сплавов со свинцом пользуются двумя способами.

Первый способ заключается в том, что содержащий серебро свинец (так называемый «веркблей») плавят и дают ему медленно остывать. При охлаждении на поверхности сплава выделяются кристаллы чистого свинца, которые вычерпывают ковшами. Когда таким образом остаток обогатится серебром, его подвергают окислению, продувая через него сильную струю воздуха. Свинец переходит при этом в окись свинца, а серебро остается в чистом виде.

Второй способ основан на том, что расплавленный цинк не смешивается с расплавленным свинцом, а серебро гораздо лучше растворяется в расплавленном цинке, чем в свинце.

При прибавлении цинка к расплавленному свинцу, содержащему серебро, все серебро почти полностью переходит в цинк, который затем вычерпывают и подвергают перегонке. Оставшееся после отгонки цинка серебро очищают от небольшой примеси свинца так же, как при первом способе.

Чистое серебро — очень мягкий, тягучий металл, плавящийся при 960,8 °C; плотность его равна 10,5 *г/см*^{3}. Серебро лучше всех металлов проводит тепло и электрический ток.

На практике серебро вследствие мягкости почти не применяется в чистом виде; обычно его сплавляют с бо́льшим или меньшим количеством меди. Сплавы серебра служат для приготовления домашней утвари, ювелирных изделий, серебряных монет. Содержание серебра в сплаве указывает проба. Проба показывает, сколько частей чистого серебра находится в 1000 частях сплава.

В СССР для изготовления серебряных изделий применяют серебро 875 пробы, т. е. содержащее 87,5% серебра и 12,5% меди *. Бо́льшая часть добываемого серебра идет на покрытие им других металлов, что осуществляется в настоящее время исключительно гальваническим путем. Некоторое количество серебра расходуется на изготовление аккумуляторов.

В серебряно-цинковых аккумуляторах положительными электродами являются пластинки из чистого серебра, а отрицательными — пластинки из окиси цинка. Электролитом служит раствор едкого кали. Эти аккумуляторы имеют ряд преимуществ перед железо-никелевыми (см. § 249) и свинцовыми (см. § 227) аккумуляторами и, несмотря на сравнительно высокую стоимость, получили значительное распространение.

Основными преимуществами серебряно-цинковых аккумуляторов являются:

1) большая емкость при сравнительно малом весе;

2) возможность работы в широком интервале температур (от минус 60 °С до 80 °С);

3) хорошая хранимость в заряженном состоянии;

4) возможность использования в значительных пределах изменения атмосферного давления.

Серебро принадлежит к наименее активным металлам, занимая в ряду напряжений одно из последних мест. Оно не окисляется на воздухе ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании. Наблюдаемое часто почернение серебряных предметов является следствием образования на их поверхности черного сульфида серебра Ag_2S. Это происходит под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода, а также при соприкосновении серебряных предметов с пищевыми продуктами, содержащими сернистые соединения.

Соляная и разбавленная серная кислоты не действуют на серебро. Растворяют серебро обычно в азотной кислоте.

Серебро образует только один ряд солей, растворы которых содержат бесцветные катионы $Ag^{\cdot}$.

Окись серебра Ag_2O. При действии щелочей на растворы серебряных солей можно было бы ожидать получения гидроокиси серебра $AgOH$, но вместо него выпадает бурый осадок окиси серебра:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Ag_2O + H_2O$$

В большом количестве воды окись серебра заметно растворяется, сообщая раствору щелочные свойства. Такой раствор окрашивает лакмус в синий цвет и, подобно щелочам, осаждает гидроокиси многих металлов из растворов их солей. Очевидно, в растворе содержится некоторое количество гидроокиси серебра $AgOH$, представляющей собой довольно сильное основание. По-

* До введения в СССР метрической системы проба выражалась числом золотников чистого серебра в фунте (т. е. 96 золотниках) сплава. Таким образом, 84 проба на старых серебряных изделиях означает, что в 96 золотниках сплава содержится 84 золотника серебра.

следнее подтверждается также тем, что соли серебра не гидролизуются.

Кроме окиси серебра, известна также *перекись серебра* Ag_2O_2, образующаяся при действии на серебро озона.

Из солей серебра наиболее важными являются:

1. *Нитрат серебра*, или *азотнокислое серебро*, $AgNO_3$, называемое также ляписом. Образует бесцветные прозрачные кристаллы, легко растворимые в воде. Получается путем растворения серебра в азотной кислоте. Применяется в медицине для прижигания, так как ион серебра действует на органические вещества окисляющим образом, восстанавливаясь сам до металлического серебра. Служит исходным веществом при получении других соединений серебра. Применяется в фотографической промышленности, в производстве зеркал, в гальванопластике.

2. *Хлорид серебра*, или *хлористое серебро*, $AgCl$. Образуется в виде белого, творожистого, нерастворимого в воде и кислотах осадка при взаимодействии ионов серебра с ионами хлора. На свету хлористое серебро постепенно темнеет, разлагаясь с выделением металлического серебра. Такими же свойствами обладают бромистое и иодистое серебро, имеющие в отличие от хлористого серебра желтоватый цвет. Напротив, фтористое серебро AgF растворимо в воде.

Комплексные соединения серебра. Подобно меди, серебро обладает ярко выраженной склонностью к образованию комплексных соединений.

Многие нерастворимые в воде соединения серебра, как, например, окись серебра, хлористое серебро и др., легко растворяются в водном аммиаке. Причиной растворения является образование комплексных аммиачно-серебряных ионов $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ при взаимодействии молекул аммиака с ионами серебра.

Происходящий процесс в случае, например, хлористого серебра можно представить следующей схемой:

$$\underset{\text{в осадке}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{в растворе}}{Ag^{\cdot} + Cl'}$$

$$+$$

$$2NH_3$$

$$\downarrow$$

$$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$$

Хлористое серебро посылает в раствор некоторое количество ионов серебра, после чего между этими ионами и осадком устанавливается динамическое равновесие. При прибавлении аммиака молекулы его связываются с ионами серебра в комплексные ионы $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ и равновесие непрерывно смещается вправо, пока весь осадок не растворится. Таким образом, в аммиачном растворе серебро находится в виде комплексных катионов $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$.

Но наряду с ними в растворе всегда остается и некоторое, хотя и незначительное, количество ионов серебра вследствие диссоциации комплексного иона по уравнению

$$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2NH_3$$

Если на полученный раствор подействовать щелочью, то никакого осадка не образуется, хотя растворы обыкновенных солей серебра, как мы видели выше, тотчас дают осадок окиси серебра. Очевидно, концентрация ионов серебра в аммиачном растворе слишком мала, чтобы при введении в него даже избытка гидроксильных ионов можно было достигнуть величины произведения растворимости гидроокиси серебра ($ПР_{AgOH} = 2 \cdot 10^{-8}$). Однако после прибавления иодистого калия выпадает осадок иодистого серебра. Это доказывает, что ионы серебра все же имеются в растворе. Как ни мала их концентрация, но она оказывается достаточной для образования осадка, так как произведение растворимости иодистого серебра AgJ составляет только $1 \cdot 10^{-16}$, т. е. значительно меньше, чем у гидроокиси серебра. Точно так же при действии сероводорода получается осадок сернистого серебра Ag_2S, произведение растворимости которого равно $1 \cdot 10^{-51}$.

Диссоциация ионов $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$, согласно приведенному выше уравнению, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действия масс и может быть охарактеризована соответствующей константой, называемой **константой нестойкости** комплексного иона:

$$K_{нест.} = \frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH)_2]_2^{\cdot}} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Константы нестойкости для различных комплексных ионов весьма различны и могут служить мерой стойкости комплекса.

Особенной стойкостью обладают комплексные анионы, образующиеся путем соединения ионов серебра с циан-ионами.

Если к раствору азотнокислого серебра прибавить цианистого калия, то выпадает белый осадок цианистого серебра:

$$Ag^{\cdot} + CN' = \downarrow AgCN$$

В избытке цианистого калия осадок легко растворяется, переходя в комплексную соль $K[Ag(CN)_2]$, существующую в растворе в виде ионов $K^{\cdot}$ и $[Ag(CN)_2]'$:

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

или в ионной форме:

$$AgCN + CN' = [Ag(CN)_2]'$$

При выпаривании раствора комплексная соль выделяется в твердом виде.

Ион $[Ag(CN)_2]'$ чрезвычайно стоек; константа его нестойкости равна $1 \cdot 10^{-21}$. Поэтому даже прибавление иодистого калия к раствору комплексной соли не вызывает образования осадка иодистого серебра. Но при действии сероводорода, ввиду ничтожно малой величины произведения растворимости сульфида серебра, все же выпадает осадок сернистого серебра.

Комплексные цианистые соединения серебра применяются для гальванического серебрения, так как при электролизе растворов обыкновенных солей серебра не образуется плотно пристающего слоя. При пропускании тока через раствор $K[Ag(CN)_2]$ на катоде выделяется серебро за счет того незначительного количества ионов серебра, которое получается вследствие диссоциации комплексного аниона:

$$[Ag(CN_2)]' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2CN'$$

Все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра.

Если к аммиачному раствору окиси серебра, находящемуся в стеклянном сосуде, прибавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделяется в виде плотного блестящего зеркального слоя на поверхности стекла. Этим способом готовят зеркала, а также серебрят внутреннюю поверхность стеклянных сосудов в термосах для уменьшения потери тепла путем лучеиспускания.

Фотография. Соли серебра, особенно хлористая и бромистая, ввиду их способности разлагаться под влиянием света с выделением металлического серебра, широко используются в фотографии для приготовления светочувствительных пластинок, пленок и бумаг.

Фотографические пластинки и пленки изготовляются следующим образом. К теплому раствору азотнокислого серебра прибавляют некоторое количество желатины и смешивают его с раствором бромистого калия. Образуются бромистое серебро и азотнокислый калий согласно уравнению

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3$$

Вследствие защитного действия желатины бромистое серебро не выпадает в осадок, а остается в растворе в виде тончайшей мути. Полученная мутная жидкость носит название «бромосеребряной эмульсии» (правильнее было бы сказать — суспензии). Так как в очень мелко раздробленном виде бромистое серебро мало светочувствительно, то эмульсию оставляют на некоторое время в теплом месте, пока не произойдет так называемый процесс созревания, состоящий в уменьшении степени дисперсности бромистого серебра и образовании более крупных частиц; при этом светочувствительность бромистого серебра увеличивается в сотни раз.

По окончании процесса созревания эмульсию охлаждают, полученный студень дробят и промывают водой для удаления азотнокислого калия, затем, расплавив студень, обливают им стеклянные пластинки или целлулоидные пленки. Все эти процессы проводят при красном свете, который не действует на бромистое серебро.

Если фотографическую пластинку выставить на свет, то потемнение ее происходит довольно медленно. Однако этот процесс может быть чрезвычайно

ускорен действием на пластинку различных веществ, называемых проявителями. Замечательно, что проявитель может разлагать (восстанавливать) бромистое серебро лишь после того, как оно подвергалось освещению, хотя бы даже очень непродолжительное время (доли секунды).

Чтобы получить на фотографической пластинке изображение снимаемого предмета, ее помещают в фотографическую камеру и в течение очень короткого времени подвергают действию лучей, проходящих через объектив аппарата (систему собирающих линз) и дающих на пластинке изображение предмета. Если затем опустить пластинку в раствор какого-нибудь проявителя (это делается в темной комнате при красном свете), то подвергшиеся освещению места пластинки довольно быстро темнеют и на пластинке появляется изображение снятого предмета. Такой процесс называется проявлением. После про-





Рис. 135. Негатив.



Рис. 136. Позитив.

явления полученное изображение закрепляют (фиксируют), опуская пластинку в раствор тиосульфата натрия (гипосульфита) $Na_2S_2O_3$. В этом растворе неразложившееся еще бромистое серебро растворяется вследствие образования ионами серебра и тиосульфата комплексных ионов состава $[Ag(S_2O_3)]'$:

$$Ag^{\cdot} + S_2O_3^{''} = [Ag(S_2O_3)]'$$

Таким образом получается негатив, т. е. обратное изображение, на котором светлые части снятого предмета являются темными и, наоборот, темные — светлыми (рис. 135).

С негатива можно получить нормальное изображение, или позитив, (рис. 136) на светочувствительной бумаге, приготовляемой так же, как пластинки. Для этого негатив накладывают на бумагу и на короткое время выставляют на свет. Затем бумагу проявляют и фиксируют.

Существуют также бумаги, светочувствительный слой которых содержит хлористое серебро. На таких бумагах печатают без последующего проявления, выдерживая бумагу под негативом на свету, пока на ней не получится видимое изображение, после чего отпечаток фиксируют.

205. Золото (Aurum); ат. вес 196,967. Золото встречается в природе почти исключительно в самородном состоянии главным образом в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц или содержащихся в кварцевом песке. Единственным природным соединением золота является теллуристое золото $AuTe_2$. В небольших количествах золото встречается в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Следы золота открыты в морской воде. Общее содержание золота в земной коре весьма невелико; оно исчисляется в 0,0000005 вес. %.

В СССР месторождения золота находятся в Сибири и на Урале. Крупные месторождения золота имеются в Южной Африке, на Аляске, в Канаде и Австралии.

Золото отделяется от песка и измельченной кварцевой породы или промыванием водой, которая уносит частицы песка, как более легкие, или обработкой песка различными жидкостями, растворяющими золото. Чаще всего применяется раствор цианистого натрия NaCN, в котором золото растворяется в присутствии кислорода с образованием комплексных анионов $[Au(CN_2)_2]'$:

$$4Au + 8CN' + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]' + 4OH'$$

Из полученного раствора золото выделяют действием цинковых стружек:

$$2[Au(CN_2)]' + Zn = [Zn(CN)_4]'' + 2Au$$

Осажденное золото обрабатывают для отделения от цинка разбавленной серной кислотой, промывают и высушивают. Дальнейшая очистка золота от примесей (главным образом от серебра) производится обработкой его горячей концентрированной серной кислотой или путем электролиза.

Метод извлечения золота из руд с помощью растворов цианистого калия или натрия (так называемый метод цианирования) был открыт в 1843 г. русским инженером П. Р. Багратионом. В настоящее время этот метод является самым распространенным в металлургии золота.

Ежегодная добыча золота только в капиталистических странах составляет около 1000 *т*.

Чистое золото — ярко-желтый блестящий металл, плавящийся при 1063,4°С; плотность его 19,3 *г/см*^{3}. Золото очень ковко и пластично; путем прокатки из него можно получить листочки толщиной менее 0,0002 *мм*, а из 1 *г* золота можно вытянуть проволоку длиной 3,5 *км*. Золото — прекрасный проводник тепла и электричества, уступающий в этом отношении только серебру и меди.

Ввиду мягкости золото употребляется исключительно в сплавах, обычно с серебром или медью. Золотые изделия содержат около 58% золота, а монеты — около 90%.

В химическом отношении золото является малоактивным металлом. На воздухе оно совершенно не изменяется, даже при сильном нагревании. Кислоты в отдельности не действуют на золото, но в смеси соляной и азотной кислот (царской водке) золото легко растворяется. Так же легко растворяется золото в хлорной воде и растворах цианистых щелочей. Ртуть тоже растворяет золото, образуя амальгаму, которая при содержании более 15% золота становится твердой.

Золото образует два окисла — *закись золота* Au_2O и *окись золота* Au_2O_3 и соответственно им два ряда соединений. Более важными и устойчивыми являются соединения трехвалентного золота (ряд окиси золота).

При растворении золота в царской водке получается комплексная *золотохлористоводородная кислота* $H[AuCl_4]$, образующая желтые игольчатые кристаллы с четырьмя молекулами воды (обычный продажный препарат золота). Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например $Na[AuCl_4]$, в растворах которых золото находится в виде комплексного аниона $[AuCl_4]'$.

Если осторожно нагревать золотохлористоводородную кислоту, то она разлагается с выделением HCl и красновато-коричневых кристаллов *хлорида золота* (III), или *хлорного золота*, $AuCl_3$.

Щелочи осаждают из растворов золотохлористоводородной кислоты бурую гидроокись трехвалентного золота $Au(OH)_3$, называемую также *золотой кислотой*, так как это вещество обладает слабокислотными свойствами и дает соли. При 100 °С золотая кислота теряет воду, превращаясь в бурую окись золота Au_2O_3.

При нагревании хлорида золота (III) в струе двуокиси углерода до 180 °С получается *хлорид золота* (I), или *хлористое золото*, AuCl в виде белого, мало растворимого в воде вещества. Из растворов хлористого золота щелочи осаждают фиолетовую закись золота Au_2O.

Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с выделением металлического золота.

ГЛАВА XX

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

206. Строение комплексных соединений. Знакомясь с элементами подгруппы меди, мы видели, что ионы этих элементов обладают способностью присоединять к себе другие ионы или нейтральные молекулы (например, NH_3), образуя более сложные «комплексные» ионы. При испарении воды из растворов, содержащих комплексные ионы, последние связываются с находящимися в растворе ионами противоположного знака, и таким образом получаются различные «комплексные соединения».

Образование комплексных соединений не может быть объяснено с точки зрения обычного учения о валентности. Состав их совершенно не согласуется с теми числами валентности, которыми мы пользуемся при составлении формул более простых «бинарных» соединений, т. е. соединений, состоящих только из двух элементов. Поэтому успешное изучение комплексных соединений стало возможным лишь после того, как в химию были введены некоторые новые представления о валентной связи. Эти представления легли в основу теории комплексных соединений, предложенной в 1893 г. профессором Цюрихского университета Альфредом Вернером (1866—1919) и получившей название координационной теории.

Согласно координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем. Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых аддендами и образующих внутреннюю координационную сферу соединения. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю кординационную сферу.

На рис. 137 схематически представлено строение комплексной соли $K_2[PtCl_6]$. Комплексообразователем является здесь ион четырехвалентной платины, аддендами — ионы хлора. Во внешней координационной сфере находятся ионы калия.

Чтобы отметить различие между внутренней и внешней сферами в формулах комплексных соединений, адденды вместе с комплексообразователем заключают в квадратные скобки.

При растворении комплексного соединения в воде ионы, находящиеся во внешней сфере, отщепляются. Поэтому связь их с центральным ионом называется ионогенной. Наоборот, ионы или молекулы, координированные во внутренней сфере (адденды), остаются связанными с центральным ионом, образуя прочный недиссоциирующий (или почти недиссоциирующий) комплекс. Например, соль $K_2[PtCl_6]$ диссоциирует по уравнению

$$K_2[PtCl_6] = 2K^{\cdot} + [PtCl_6]''$$

В большинстве случаев комплексные соединения образуются при взаимодействии веществ в водных растворах. Но иногда образование комплексных соединений может происходить и в других условиях. Так, например, безводный хлористый кальций непосредственно соединяется с аммиаком, превращаясь в комплексную соль $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$.

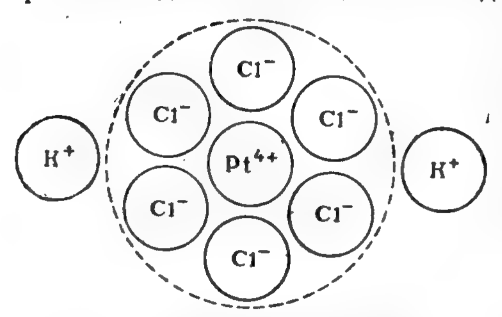


Рис. 137. Схема строения $K_2[PtCl_6]$.

Вопрос о том, какие из ионов, входящих в состав комплексного соединения, находятся во внутренней сфере и какие во внешней, решается путем изучения свойств данного соединения. Рассмотрим, например, как объясняет координационная теория структуру следующих комплексных соединений платины:

$$PtCl_4 \cdot 6NH_3; \quad PtCl_4 \cdot 4NH_3; \quad PtCl_4 \cdot 2NH_3; \quad PtCl_4 \cdot 2KCl$$

Первое из этих соединений $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ — электролит, диссоциирующий в растворе на ионы. Если подействовать на его раствор нитратом серебра, то весь содержащийся в этом соединении хлор осаждается в виде хлористого серебра. Очевидно, что все четыре иона хлора, поскольку они лёгко отщепляются в растворе, находятся во внешней сфере соединения и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака. Таким образом, формула соединения будет: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

Второе соединение $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ — тоже электролит, но электропроводность его раствора ниже, чем электропроводность раствора первого соединения, следовательно, оно образует меньше ионов. Нитрат серебра осаждает только половину хлора (т. е. два иона из четырех). Структура этого соединения должна быть такова: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Так как во внешней сфере находятся только два иона хлора, то только они отщепляются в растворе и осаждаются нитратом серебра. Остальные два иона хлора вместе

с четырьмя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы и остаются в растворе связанными с ионом платины.

Третье соединение $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ — неэлектролит. Раствор его практически не проводит тока и не дает осадка с нитратом серебра. Отсюда приходится заключить, что все четыре иона хлора вместе с двумя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы. Строение этого соединения изображается формулой $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Так как во внешней сфере нет ни одного иона, то это соединение и не отщепляет ионов в растворе.

Наконец, последнее соединение $PtCl_4 \cdot 2KCl$, хотя и электролит, но из его растворов азотнокислое серебро не осаждает хлора. Путем обменных реакций можно установить, что в растворе имеются ионы калия. На этом основании строение рассматриваемого соединения изображается формулой $K_2[PtCl_6]$. Здесь все шесть ионов хлора находятся во внутренней сфере, внешнюю же сферу образуют два иона калия.

Для более наглядного представления о строении комплексных соединений их часто изображают развернутыми структурными формулами. Например:

$$\left[\begin{array}{ccc} & Cl^- & \\ NH_3 & & NH_3 \\ & Pt^{4+} & \\ NH_3 & & NH_3 \\ & Cl^- & \end{array}\right]\begin{array}{c} Cl^- \\ \\ \\ \\ Cl^- \end{array} \qquad \left[\begin{array}{ccc} & Cl^- & \\ Cl^- & & Cl^- \\ & Pt^{4+} & \\ Cl^- & & Cl^- \\ & Cl^- & \end{array}\right]\begin{array}{c} K^+ \\ \\ \\ \\ K^+ \end{array}$$

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 \qquad\qquad K_2[PtCl_6]$$

Общее число нейтральных молекул и ионов, связанных с центральным ионом в комплекс, называется к о о р д и н а ц и о н н ы м   ч и с л о м комплексообразователя. Так, например, в приведенных выше соединениях платины координационное число комплексообразователя, т. е. иона четырехвалентной платины, равно шести. Координационное число играет в химии комплексных соединений не менее важную роль, чем число единиц валентности атома (иона), и является таким же основным его свойством, как и валентность. Величина координационного числа определяется главным образом размерами, зарядом и строением электронной оболочки комплексообразователя. Наиболее часто встречается координационное число шесть, например: у железа, хрома, цинка, никеля, кобальта, четырехвалентной платины; координационное число четыре свойственно двухвалентной меди, трехвалентному золоту, двухвалентной ртути, кадмию. Встречаются иногда и другие координационные числа, но значительно реже (например, два для серебра и одновалентной меди).

Подобно тому как валентность элемента далеко не всегда проявляется полностью в его соединениях, так и координационное число

комплексообразователя иногда может оказаться меньше обычного. Такие соединения, в которых характерное для данного иона максимальное координационное число не достигается, называются к о о р д и н а ц и о н н о н е н а с ы щ е н н ы м и. Среди типичных комплексных соединений они встречаются сравнительно редко.

Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например:

$$Ag^{\cdot} + 2CN' = [Ag(CN)_2]' \quad (+1-2=-1)$$
$$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6Cl' = [PtCl_6]'' \quad (+4-6=-2)$$

Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы, как-то: NH_3, NO и др. — не оказывают никакого влияния на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексного иона их можно не учитывать. Если вся внутренняя координационная сфера образована только нейтральными молекулами, то заряд комплексного иона равен заряду комплексообразователя, например, заряд комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, содержащего во внутренней сфере две электронейтральные молекулы аммиака, равен заряду иона меди $Cu^{\cdot\cdot}$.

О заряде комплексного иона можно также судить по зарядам ионов, находящихся во внешней координационной сфере. Например, в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд комплексного иона $[Fe(CN)_6]''''$ равен минус четырем, так как во внешней сфере находятся четыре положительных однозначных иона калия, а молекула в целом электронейтральна. Отсюда в свою очередь легко определить заряд комплексообразователя, зная заряды остальных содержащихся в комплексе ионов.

Нейтральные молекулы, находящиеся во внутренней координационной сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или отрицательными ионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ионами NO_2' получают следующие соединения:

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$;

$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$; $[Co(NH_3)(NO_2)_5]K_2$; $[Co(NO_2)_6]K_3$

Понятно, что при таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь от плюс трех у иона $[CO(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ до минус трех у иона $[CO(NO_2)_6]'''$.

Упомянутые выше соединения платины: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и $K_2[PtCl_6]$ — тоже можно рассматривать как продукты последовательного замещения молекул аммиака в $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ двумя, четырьмя и, наконец, шестью ионами хлора.

207. Кристаллогидраты и двойные соли как комплексные соединения. Особенный интерес представляет возможность замещения молекул аммиака в комплексе молекулами воды. Для хрома, например, известен следующий ряд комплексных соединений:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3; \quad [Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3; \quad [Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3;$$
$$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3; \quad [Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]Cl_3; \quad [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

Последнее соединение этого ряда является не чем иным, как обыкновенным кристаллогидратом хлорного хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Следовательно, кристаллогидрат хлорного хрома по существу есть комплексное соединение, отщепляющее в растворе ионы $[Cr(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$.

Кристаллогидраты, содержащие шесть молекул воды, встречаются очень часто. К ним относятся, например, кристаллогидраты хлорного железа $FeCl_3$, хлористого никеля $NiCl_2$, хлористого алюминия $AlCl_3$ и др. Согласно координационной теории, все они имеют строение, аналогичное строению кристаллогидрата хлорного хрома:

$$[Fe(H_2O)_6]Cl_3; \quad [Ni(H_2O)_6]Cl_2; \quad [Al(H_2O)_6]Cl_3$$

Точно так же и другие кристаллогидраты следует рассматривать как комплексные соли, хотя часть их кристаллизационной воды может находиться и во внешней сфере. Например, строение кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, вероятно, таково:

$$[Cu(H_2O)_4]^{SO_4}_{H_2O}$$

К комплексным солям очень близко примыкают так называемые д в о й н ы е с о л и, например обыкновенные квасцы:

$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \quad \text{или} \quad K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$$

Подобно двойным солям, комплексные соли часто образуются из двух простых солей и могут быть изображены формулами, аналогичными формулам двойных солей. Например:

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2] \quad \text{или} \quad AgCN \cdot KCN$$

Основное различие между двойными и комплексными солями заключается в том, что первые дают при диссоциации все те ионы, которые находились и в растворах простых солей, послуживших для их образования:

$$KAl(SO_4)_2 = K^{\cdot} + Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4''$$

вторые же диссоциируют с образованием комплексных ионов:

$$K[Ag(CN)_2] = K^{\cdot} + [Ag(CN)_2]'$$

Однако резкой границы между теми и другими провести невозможно. Как мы уже видели на примере солей серебра, комплек-

сные ионы в свою очередь могут подвергаться диссоциации. В зависимости от величины диссоциации различают комплексные ионы более стойкие и менее стойкие. Так, например, раствор комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ не дает ни одной реакции, характерной для циан-ионов или ионов железа, следовательно, диссоциация иона $[Fe(CN)_6]''''$ по уравнению

$$[Fe(CN_6)'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$$

настолько мала, что практически ее можно считать несуществующей. Но в растворе $[Ag(NH_3)_2]Cl$ присутствие ионов серебра уже может быть обнаружено некоторыми реактивами (см. § 204), что указывает на несколько бо́льшую диссоциацию иона $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ по сравнению с ионами $[Fe(CN)_6]''''$. Наконец, раствор соли $K[MgCl_3]$ дает все реакции ионов магния и хлора: щелочи осаждают из этого раствора гидроокись магния, нитрат серебра образует осадок хлористого серебра и т. д. Очевидно, равновесие диссоциации

$$[MgCl_3]' \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 3Cl'$$

очень сильно сдвинуто вправо. На этом основании $K[MgCl_3]$ обычно считают двойной солью и пишут его формулу следующим образом: $KCl \cdot MgCl_2$.

Итак, двойные соли — это те же комплексные соли, но с очень малостойкой внутренней координационной сферой. В растворе всякой двойной соли всегда имеются в большем или меньшем количестве комплексные ионы.

208. Пространственное расположение координированных групп в комплексе. Выше было указано, что каждый комплексообразователь характеризуется определенным координационным числом, например ион четырехвалентной платины — числом шесть, ион двухвалентной меди — числом четыре и т. д. Существование разных координационных чисел у различных ионов тесно связано с представлением о пространственном расположении координированных групп (молекул и ионов) вокруг центрального иона. Изучая явления изомерии комплексных соединений, Вернер пришел к выводу, что при координационном числе шесть координированные группы должны быть симметрично расположены вокруг центрального иона, образуя фигуру правильного октаэдра (рис. 138). Если все координированные группы одинаковы, как в представленном на рисунке случае, то, конечно, перестановка одной на место другой не изменит структуры комплекса. Но если группы не одинаковы, то возможно различное расположение их, вследствие чего могут образоваться изомеры. И действительно, опыт показывает, что, например, соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, где координационное число платины равно шести, существует в двух изомерных формах, отличающихся одна от другой по своей окраске и другим свойствам. Строение этих изомеров, по Вернеру, схематически пока-

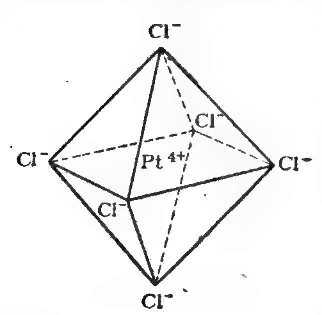


Рис. 138. Строение комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$.

зано на рис. 139. В одном случае молекулы NH_3 помещаются у противоположных вершин октаэдра (так называемый *транс*-изомер), в другом — у соседних (*цис*-изомер). Подобного рода пространственная изомерия наблюдается и в ряде других комплексов с шестью группами по внутренней сфере.

Предположения Вернера относительно октаэдрического строения комплекса с координационным числом шесть блестяще подтвердились при исследовании кристаллов соответствующих соединений с помощью рентгеновских лучей.

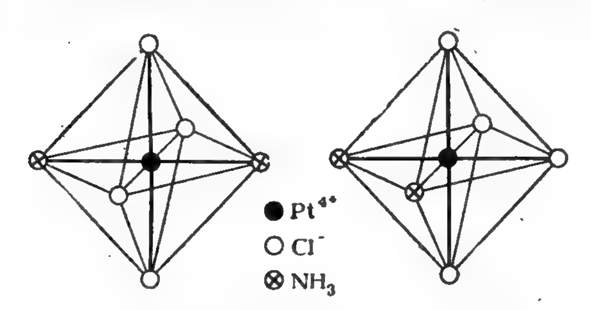


Рис. 139. Строение комплексной соли $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$: слева — *транс*-изомер, справа — *цис*-изомер.

На рис. 140 изображена кристаллическая решетка комплексной соли $K_2[PtCl_6]$. В ней комплексные ионы $[PtCl_6]^{--}$ находятся в вершинах и центрах граней куба, причем ионы хлора в комплексе расположены в вершинах правильного октаэдра. Таким образом, ион $[PtCl_6]^{--}$ не только сохраняется в растворах, но и является самостоятельной структурной единицей в кристаллической решетке.

В комплексах с координационным числом четыре координированные группы или расположены по углам квадрата, в центре которого находится комплексообразователь, или же комплексообразователь находится в центре тетраэдра, а координированные группы в вершинах его.

Рис. 140. Кристаллическая решетка $K_2[PtCl_6]$.

209. Природа сил, обусловливающих комплексообразование. Познакомившись со строением комплексных соединений, перейдем теперь к вопросу о природе тех сил, которые обусловливают химическую связь в комплексе.

В настоящее время при объяснении образования комплексных соединений пользуются двумя уже известными из предыдущей части курса общими теориями образования химических соединений — электростатической теорией и теорией ковалентных связей. Согласно первой из них, связь между центральным атомом или ионом и аддендами обусловливается электростатическим притяжением частиц и по своей природе аналогична ионной связи.

Вторая теория при объяснении комплексообразования исходит из представления об электронных парах, связывающих адденды с комплексообразователем так же, как и в обычных атомных соединениях.

Разберем, например, как происходит образование типичной комплексной соли $K_2[PtCl]_6$, являющейся продуктом соединения хлорной платины $PtCl_4$ с хлористым калием, с точки зрения электростатической теории.

При взаимодействии платины с хлором каждый атом платины отдает четыре электрона атомам хлора, превращаясь в ион четырехвалентной платины. Образовавшиеся ионы связываются с получающимися одновременно ионами хлора, образуя соль $PtCl_4$:

$$\overset{4e^-}{\overline{Pt + 2}}Cl_2 = PtCl_4$$

Но присутствие четырех ионов хлора отнюдь не лишает ион платины способности действовать на другие ионы хлора. Поэтому, если последние оказываются поблизости, ион платины сейчас же начинает их притягивать. Однако каждый приближающийся к иону платины ион хлора испытывает в то же время отталкивание со стороны уже связанных с платиной четырех ионов хлора. Если сила притяжения со стороны иона платины больше силы отталкивания, происходит присоединение новых ионов хлора. По мере их присоединения отталкивающая сила растет, и, наконец, в тот момент, когда она превысит силу притяжения, присоединение новых ионов прекратится. В данном случае этот момент наступает, когда с ионом платины свяжутся шесть ионов хлора (четыре бывших первоначально и два новых). Образовавшаяся группа из одного иона платины и шести ионов хлора содержит два избыточных отрицательных заряда и представляет собой комплексный ион $[PtCl_6]^{--}$. После присоединения к нему двух положительных ионов калия, попадающих уже во внешнюю сферу, получается соль $K_2[PtCl_6]$.

Так же просто объясняется и присоединение к комплексообразователю нейтральных молекул. Нужно только учесть, что обычно в образовании комплексных ионов участвуют молекулы, являющиеся ясно выраженными диполями (как, например, H_2O, NH_3). Под действием электрического поля комплексообразователя диполи определенным образом ориентируются по отношению к нему и затем притягиваются противоположно заряженными полюсами, образуя комплексный ион; поскольку взаимное отталкивание полярных молекул гораздо слабее, чем взаимное отталкивание ионов, то стойкость таких комплексов часто оказывается очень высокой.

Таким образом, согласно электростатической теории, образование комплексных ионов и комплексных соединений обусловливается действием тех же электростатических сил, за счет которых

происходит образование более простых бинарных соединений. Различны лишь механизмы этих процессов. При образовании простых бинарных соединений валентная связь получается в результате перехода электронов от одних атомов к другим, после чего образовавшиеся ионы связываются благодаря взаимному притяжению разноименных зарядов. В образовании же комплексных соединений участвуют уже готовые ионы (или полярные молекулы). Никакого перехода электронов здесь не происходит, а имеет место лишь «электростатическое стяжение» ионов или ионов и молекул. Природа валентной связи в обоих случаях, очевидно, одна и та же.

Другая теория образования химических соединений — теория ковалентных связей уже была нами применена при рассмотрении образования комплексного иона аммония из иона водорода и молекулы аммиака (§ 129):

$$\mathrm{H^+ + \begin{matrix} & H & \\ : & \ddot{N} & :H \\ & \ddot{H} & \end{matrix} = \left[\begin{matrix} & H & \\ H: & \ddot{N} & :H \\ & \ddot{H} & \end{matrix}\right]^+}$$

Вторым примером может служить образование комплексного аниона $[BF_4]^-$ из ионов фтора и молекул трехфтористого бора BF_3:

$$\mathrm{[:\underset{..}{\ddot{F}}:]^- + \begin{matrix} F & \\ \ddot{B} & :F \\ \ddot{F} & \end{matrix} = \left[\begin{matrix} & F & \\ F: & \ddot{B} & :F \\ & \ddot{F} & \end{matrix}\right]^-}$$

В молекуле трехфтористого бора атом бора связан с атомами фтора шестью электронами, которые при образовании аниона $[BF_4]^-$ дополняются до восьми за счет пары электронов иона фтора.

Ковалентные связи в комплексных ионах $[NH_4]^+$ и $[BF_4]^-$ отличаются от обычных ковалентных связей, осуществляемых парами общих электронов, лишь своим происхождением. В то время как при обыкновенной ковалентной связи каждый из соединяющихся атомов предоставляет для пары по одному электрону, при образовании комплексных соединений связь осуществляется за счет пары электронов, принадлежавших до этого только одному из соединяющихся атомов. Такого рода связь иначе называется *координационной* или *донорно-акцепторной*.

Атом или ион, предоставляющий для образования связи электронную пару, называется *донором*, а воспринимающий эту пару — *акцептором*. В первом из приведенных выше примеров донором являлся атом азота молекулы аммиака, а во втором — ион фтора. Аналогичную роль могут выполнять: атом кислорода в ионе гидроксила $[:\underset{..}{\ddot{O}}:H]^-$ или в молекуле воды $H:\underset{..}{\ddot{O}}:H$, ион хлора $[:\underset{..}{\ddot{Cl}}:]$ и вообще любой атом или ион, имеющий «свободные» пары электронов.

Акцепторами при образовании ионов $[NH_4]^+$ и $[BF_4]^-$ были ион водорода H^+ и атом бора в молекуле трехфтористого бора BF_3, имеющие незавершенную электронную оболочку. Вообще акцепторами всегда являются атомы или ионы с незавершенными электронными оболочками, т. е. имеющие не занятые еще электронами возможные орбиты во внешнем электронном слое.

В заключение следует указать, что анионы обыкновенных кислородных кислот также можно рассматривать как комплексные ионы. Например, строение анионов серной и хлорной кислот $[SO_4]^{--}$ и $[ClO_4]^-$ может быть представлено следующим образом:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{array}\right]^{--} \qquad \left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{array}\right]^{-}$$

Комплексные соединения чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Изучение их имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. Это обусловлено тем, что комплексные соединения играют крупнейшую роль при электролитическом покрытии металлов, в производстве химически чистых металлов платиновой группы, в разделении лантанидов и актинидов и других отраслях химической технологии. Очень велико значение комплексных соединений в аналитической химии. Так, многие качественные реакции основаны на образовании окрашенных **внутрикомплексных соединений** — комплексных циклических соединений, в которых заместители связаны с центральным атомом металла как за счет главных, так и за счет дополнительных валентностей. Примером соединений такого рода может служить медная соль гликолевой кислоты $NH_2—CH_2—COOH$ — гликолят меди:

```
O=C——O        O——C=O
  |     \Cu/      |
H2C—NH2 ·    · H2N—CH2
```

Большую роль в аналитической химии играют также некоторые **гетерополикислоты** (см. стр. 637).

Необходимость систематических исследований в области комплексных соединений постоянно подчеркивал Менделеев. Принципиально важные работы в этом направлении были выполнены уже в конце прошлого века Курнаковым. Но особенно большую роль в изучении комплексных соединений сыграли работы Чугаева *.

* **Чугаев Лев Александрович** (1873—1922) много лет занимался изучением комплексных соединений меди, никеля, кобальта, железа, серебра и металлов платиновой группы. Чугаевым открыто много новых комплексных соединений, очень важных в теоретическом отношении для обоснования координационной теории и в то же время представляющих большой практический интерес.

ГЛАВА XXI

ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вторая группа периодической системы объединяет элементы, содержащие в наружном слое атома два электрона и способные отдавать только эти два электрона. Типическими элементами второй группы являются бериллий и магний. По строению предпоследнего электронного слоя (восемь электронов) к ним примыкают элементы четных рядов больших периодов: кальций, стронций, барий и радий.

Все шесть указанных элементов объединяются в одну главную подгруппу второй группы. Побочную подгруппу образуют металлы цинк, кадмий и ртуть, стоящие в нечетных рядах больших периодов и имеющие в предпоследнем электронном слое атома восемнадцать электронов.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ВТОРОЙ ГРУППЫ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
Бериллий	Be	9,0122	4	2	2					
Магний	Mg	24,312	12	2	8	2				
Кальций	Ca	40,08	20	2	8	8	2			
Стронций	Sr	87,62	38	2	8	18	8	2		
Барий	Ba	137,34	56	2	8	18	18	8	2	
Радий	Ra	[226]	88	2	8	18	32	18	8	2

210. Общая характеристика элементов главной подгруппы второй группы. Все элементы, входящие в главную подгруппу второй группы, кроме бериллия, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. В свободном состоянии они представляют собой серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими температурами плавления и кипения. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам. Важнейшие физические константы их приведены в табл. 30.

Первые два члена рассматриваемой группы занимают в ней несколько особое положение, отличаясь во многих отношениях от остальных четырех элементов. Бериллий, если не учитывать его иную валентность, приближается по своим свойствам к алюминию,

а магний проявляет сходство с элементами нечетной подгруппы, особенно с цинком.

Таблица 30

Важнейшие физические константы элементов главной подгруппы второй группы

Наименование константы	Бериллий Be	Магний Mg	Кальций Ca	Стронций Sr	Барий Ba	Радий Ra
Плотность, *г/см³*	1,85	1,74	1,55	2,6	3,5	5,0
Темп. плавления, °C	1280	651	850	777	717	960
Темп. кипения, °C	2471	1103	1482	1357	1634	1536
Радиус атома, Å	1,13	1,60	1,97	2,15	2,21	2,35

Имея в наружном слое два электрона, удаленные на значительное расстояние от ядра, атомы элементов главной подгруппы легко отдают их, превращаясь в положительно заряженные ионы. Поэтому в отношении химической активности эти элементы лишь немного уступают щелочным металлам. Подобно последним, они довольно быстро окисляются на воздухе и могут вытеснять водород из воды при обыкновенной температуре. Однако бериллий и магний взаимодействуют с водой очень медленно, так как образующиеся при этом гидроокиси мало растворимы в воде; покрывая поверхность металла, они затрудняют дальнейшее течение реакции. Остальные четыре металла ввиду лучшей растворимости их гидроокисей реагируют с водой значительно энергичнее.

Входящие в состав главной подгруппы кальций, стронций и барий издавна получили название щелочноземельных металлов. Происхождение этого названия связано с тем, что гидроокиси кальция, стронция и бария, так же, как и гидроокиси натрия и калия, издавна известные под названием «щелочей», имеют щелочные свойства; окиси же этих металлов по их тугоплавкости несколько походят на окись алюминия и окиси тяжелых металлов, носившие прежде общее название з е м е л ь.

При сжигании щелочноземельных металлов всегда получаются нормальные окиси типа МО. Перекиси, поскольку они вообще образуются, гораздо менее стойки, чем перекиси щелочных металлов.

Окиси кальция, стронция и бария непосредственно соединяются с водой, переходя в гидроокиси. Растворимость последних сильно увеличивается при переходе от кальция к следующим щелочноземельным металлам, составляя для гидроокиси бария уже 38 *г* в литре. В такой же последовательности увеличивается и основной характер гидроокисей.

Щелочноземельные металлы могут соединяться с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов (например, CaH_2).

Замечательна склонность щелочноземельных металлов соединяться с азотом, возрастающая по мере увеличения их атомного веса. Уже при обыкновенной температуре щелочноземельные металлы медленно соединяются с азотом, образуя нитриды.

В отличие от солей щелочных металлов многие из солей щелочноземельных металлов мало растворимы в воде. К таким солям относятся карбонаты, сульфаты, фосфаты и некоторые другие соли.

Во всех своих соединениях щелочноземельные металлы только двухвалентны.

211. Бериллий (Beryllium); ат. вес 9,0122. Бериллий малораспространен в природе (содержание бериллия в земной коре 0,0004 вес. %). Он входит в состав некоторых минералов, из которых чаще всего встречается б е р и л л $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Некоторые разновидности берилла, окрашенные примесями в различные цвета, являются драгоценными камнями. Таковы, например, зеленые изумруды, голубовато-зеленые аквамарины и др.

Металлический бериллий получается электролизом смеси расплавленного хлористого бериллия и хлористого натрия. Это очень твердый, белый, легкий металл плотностью 1,85 *г/см*³, плавящийся при 1280 °С. Бериллий коррозионно стоек вследствие образования на его поверхности защитной пленки окиси. Вода почти не действует на бериллий; в кислотах же он легко растворяется с выделением водорода.

Чрезвычайно характерно для бериллия, что щелочи тоже растворяют его, причем образуются соли, называемые б е р и л л а т а м и, в которых бериллий играет роль металлоида:

$$Be + 2NaOH = \underset{\text{бериллат натрия}}{Na_2BeO_2} + H_2$$

Металлический бериллий обладает многими замечательными свойствами. Тонкие пластинки бериллия легко пропускают рентгеновские лучи и являются незаменимым материалом для изготовления тех частей рентгеновских трубок, через которые лучи выходят наружу. Сплавы бериллия с магнием и алюминием отличаются легкостью и прочностью, благодаря чему, несмотря на высокую стоимость бериллия, все шире применяются в самолетостроении. Сплавление бериллия с медью позволяет получать бериллиевые бронзы, обладающие высокой твердостью, прочностью, хорошей электропроводностью и коррозионной стойкостью. Из такой бронзы изготовляют пружины превосходного качества.

Бериллий высокой степени чистоты используется в ядерных реакторах. Применяемый для этой цели металл должен содержать не более 1 *г* бора на 1 *т* бериллия.

В связи с ценными свойствами бериллия производство его быстро растет. В 1936 г. было добыто всего 480 *т* бериллиевой руды, а через

20 лет, в 1956 г., добыча бериллиевого концентрата в капиталистических странах составила уже 14 тыс. *т*.

Окись бериллия BeO — белое, очень тугоплавкое вещество, соединяющееся с водой с образованием гидроокиси бериллия. Применяется она в качестве химически устойчивого огнеупорного материала (для изготовления тиглей, в реактивных двигателях, в электротехнике), а также как конструкционный материал в ядерных реакторах.

Гидроокись бериллия $Be(OH)_2$ имеет ясно выраженный амфотерный характер, чем резко отличается от гидроокисей типичных щелочноземельных металлов. В воде она практически нерастворима, но легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием бериллатов:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O$$

Кислотные свойства гидроокиси бериллия выражены очень слабо, поэтому в водном растворе бериллаты подвергаются полному гидролизу.

Большинство солей бериллия, в том числе и сульфат, легко растворимы в воде, тогда как сульфаты типичных щелочноземельных металлов в воде практически нерастворимы.

212. Магний (Magnesium); ат. вес 24,312. Магний весьма распространен в природе. В больших количествах он встречается в виде карбоната магния, образуя минералы м а г н е з и т $MgCO_3$ и д о л о м и т $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов — к а и н и т а $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и к а р н а л л и т а $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а также содержатся в морской воде, сообщая ей горький вкус. Общее количество магния в земной коре составляет около 2,35 вес. %.

Магний получается главным образом электролизом расплавленного хлористого магния или, что чаще, электролизом расплавленного карналита.

Магний — серебристо-белый, очень легкий металл плотностью 1,74 *г/см*^{3}. На воздухе он мало изменяется, так как быстро покрывается тонким слоем окиси, защищающим его от дальнейшего окисления.

Хотя магний стоит в ряду напряжений далеко впереди водорода, но, как мы уже говорили, воду он разлагает очень медленно вследствие образования малорастворимой гидроокиси магния. В кислотах магний легко растворяется с выделением водорода. Щелочи не действуют на магний. При нагревании магний загорается и сгорает, образуя окись магния и небольшое количество нитрида магния Mg_3N_2. Свет горящего магния очень ярок и содержит много ультрафиолетовых лучей. Поэтому магнием иногда пользуются для освещения при фотографических съемках. Магний применяется также для изготовления осветительных ракет и зажига-

тельных снарядов. Главная же область применения металлического магния — это приготовление на его основе различных легких сплавов. Прибавка к магнию небольших количеств других металлов резко изменяет его механические свойства, сообщая сплаву значительную твердость, прочность и сопротивляемость коррозии. Особенно ценными свойствами обладает сплав электрон (около 90% магния, остальное алюминий, цинк, марганец), получивший благодаря малой плотности (1,8 *г/см*³) и значительной прочности широкое применение в авиастроении.

Мировая выплавка магния, равнявшаяся в 1915 г. всего нескольким сотням тонн, в настоящее время составляет (только в капиталистических странах) около 400 тыс. *т*.

В СССР первый завод металлического магния был пущен в 1935 г. Магний получался на нем электролизом хлористого магния. Позднее наши магниевые заводы стали работать почти исключительно на карналлите. Развитию магниевой промышленности в СССР во многом способствовали исследования Федотьева.*

Окись магния MgO обычно получают путем прокаливания природного магнезита $MgCO_3$. Она представляет собой белый рыхлый порошок, известный под названием жженой магнезии. Благодаря высокой температуре плавления (около 3000 °С) техническая окись магния применяется для приготовления огнеупорных тиглей, труб, кирпичей.

Гидроокись магния $Mg(OH)_2$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния. В отличие от гидроокиси бериллия гидроокись магния обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы. В воде гидроокись магния мало растворима.

Из солей магния чаще всего применяются:

Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, или горькая соль (см. стр. 347). В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов хорошо растворим в воде. Растворимость этой соли и ее кристаллическая структура сближают магний с цинком.

Хлорид магния, или *хлористый магний*, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Образует бесцветные, хорошо растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Гигроскопичность неочищенной поваренной соли обусловливается примесью к ней незначительных количеств хлористого магния.

Карбонат магния, или *углекислый магний*, $MgCO_3$. Встречается в природе в виде минерала магнезита.

---

* Федотьев Павел Павлович (1864—1934), профессор, основатель советской школы электрохимиков. В течение многих лет изучал условия электролиза магниевых солей. В 1915—1917 гг. на опытном заводе в Петрограде им было организовано первое в России производство магния. Работы Федотьева и его учеников сыграли большую роль в развитии теории электрометаллургии алюминия и магния.

При действии соды на растворимые соли магния получается не нормальный карбонат, а смесь различных основных карбонатов. Эта смесь применяется в медицине под названием белой магнезии.

Важное промышленное значение имеет основная соль $MgOHCl$, образующаяся вследствие гидролиза при выпаривании раствора хлористого магния:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgOHCl + HCl$$

Технический продукт получается путем замешивания окиси магния с концентрированным водным раствором хлористого магния и носит название магнезиального цемента. Такая смесь через некоторое время затвердевает, превращаясь в плотную белую, легко полирующуюся массу. Затвердевание можно объяснить образованием основной соли по уравнению

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

Магнезиальный цемент в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней, различных плит и т. п. Смесь его с древесными опилками под названием ксилолита используют для покрытия полов. Большое применение находят природные силикаты магния: тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ и особенно асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$. Последний благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре является прекрасным теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве во всякой почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла (см. § 157).

213. Кальций (Calcium); ат. вес 40,08. Кальций очень широко распространен в природе в виде различных соединений. В свое время мы уже говорили об огромных отложениях известняков и мела, а местами также мрамора, представляющих собой природные разновидности карбоната кальция $CaCO_3$. В больших количествах встречается также гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконец, различные содержащие кальций силикаты. Общее содержание кальция в земной коре составляет 3,25 вес. %.

Металлический кальций получают электролизом расплавленного хлористого кальция или путем термического восстановления окиси кальция некоторыми металлами. Разработан также способ получения кальция термической диссоциацией карбида кальция CaC_2.

Кальций представляет собою ковкий, довольно твердый белый металл, плавящийся при 850 °С. На воздухе он быстро покрывается слоем окиси, а при нагревании сгорает ярким красноватым пламенем. С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды быстро вытесняет водород, образуя

гидроокись. Кальций — очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, азотом и восстанавливающий при нагревании окислы многих металлов.

Активностью кальция объясняется его широкое использование в производстве стали и чугуна для очистки последних от кислорода, фосфора и серы. Кальций применяют также как восстановитель в производстве тугоплавких металлов (цирконий, титан, тантал, ниобий и др.). Значительные количества кальция расходуются на получение свинцово-кальциевых сплавов, применяющихся для изготовления подшипников и оболочек кабелей.

При нагревании в струе водорода металлический кальций соединяется с водородом, образуя гидрид.

Гидрид кальция CaH_2 — белое кристаллическое вещество, бурно реагирующее с водой с выделением водорода:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

$$\left| \begin{array}{ll} 2H' \text{ (из гидрида)} & -2e^- = H_2 \\ 2H^{\cdot} \text{ (из воды)} & +2e^- = H_2 \end{array} \right.$$

Ввиду способности выделять большое количество водорода * гидрид кальция применяется иногда для получения этого газа. Кроме того, его используют как весьма эффективный осушитель, способный отнимать воду даже от кристаллогидратов.

Окись кальция CaO представляет собой белое, очень огнестойкое вещество, плавящееся только в электрической печи при температуре около 3000 °C. В технике окись кальция называется обычно негашеной или жженой известью. Последнее название указывает на способ ее получения — накаливание, или «обжигание», карбоната кальция в виде известняка или мела.

Обжигание производят в высоких, так называемых шахтных печах. Печь загружают чередующимися слоями топлива и известняка и разжигают снизу. При накаливании карбонат кальция подвергается диссоциации, разлагаясь на двуокись углерода и известь:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CO_2 + CaO - 34{,}6 \text{ ккал}$$

Прилагая к этому уравнению закон действия масс и имея в виду, что концентрация твердых веществ не входит в выражение константы равновесия (см. стр. 189), получаем:

$$[CO_2] = K$$

Так как концентрация газа может быть представлена его парциальным давлением, то полученное выражение означает, что равновесие рассматриваемой реакции устанавливается при некотором определенном парциальном давлении двуокиси углерода. Величину

* 1 *кг* гидрида кальция дает при взаимодействии с водой около 1000 *л* водорода.

этого равновесного давления (упругости диссоциации) для различных температур показывают следующие цифры:

Температура, °С	500	600	700	800	900	1000
Упругость диссоциации, *мм рт. ст.*	0,11	2,35	25,3	168	773	2710

Чтобы сдвинуть установившееся равновесие в сторону образования нового количества окиси кальция, нужно или повысить температуру, или удалить часть образовавшейся двуокиси углерода, уменьшив тем самым ее парциальное давление. Если при некоторой температуре парциальное давление двуокиси углерода поддерживается более низким, чем упругость диссоциации, то процесс разложения карбоната кальция идет непрерывно. Поэтому при выжигании извести очень важную роль играет хорошая вентиляция печи, что способствует удалению двуокиси углерода и позволяет вести разложение при более низкой температуре.

Если облить жженую известь водой, то вода сначала впитывается пористыми кусками извести, а затем реагирует с ней с выделением значительного количества тепла. При этом часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидроокиси кальция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16\ ккал$$

Эта операция носит название «гашения» извести, а образующийся продукт называется в технике г а ш е н о й и з в е с т ь ю.

Гидроокись кальция $Ca(OH)_2$ — сильное основание, мало растворимое в воде; 1 *л* воды растворяет при 20 °С всего 1,56 *г* $Ca(OH)_2$. Насыщенный раствор гидроокиси кальция называется и з в е с т к о в о й в о д о й и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения ею двуокиси углерода и образования нерастворимого карбоната кальция.

Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называется и з в е с т к о в ы м р а с т в о р о м и служит для скрепления кирпичей при кладке стен. Гашеную известь применяют также в качестве штукатурки. Затвердевание извести происходит сначала из-за испарения воды, а затем в результате поглощения гашеной известью двуокиси углерода из воздуха и образования карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Вследствие небольшого содержания двуокиси углерода в воздухе процесс затвердевания совершается очень медленно, а так как при этом выделяется вода, то в зданиях, построенных с применением известкового раствора, долго держится сырость.

Важнейшими солями кальция являются: хлорид кальция $CaCl_2$ (см. стр. 309), сульфат кальция $CaSO_4$ (см. стр. 348), карбонат каль-

ция $CaCO_3$ (см. стр. 416), нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$ (см. стр. 387), фосфаты кальция (см. стр. 395), гидросульфит кальция $Ca(HSO_3)_2$ (см. стр. 342) и гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$ (см. стр. 314).

Ввиду широкого распространения кальция в природе соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако если вода содержит двуокись углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция в виде гидрокарбоната и сульфата, а также соответствующие соли магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало кальциевых солей или совсем не содержащей их.

Жесткость воды, обусловленная главным образом присутствием гидрокарбоната кальция, называется временной или устранимой, так как при кипячении эта соль разлагается с выделением карбоната кальция, выпадающего в осадок, и вода становится мягкой. Если же вода содержит сульфаты кальция $CaSO_4$ или магния $MgSO_4$, то жесткость ее называется постоянной и может быть устранена только перегонкой воды или химическим путем. В СССР жесткость воды выражают суммой миллиграмм-эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 *л* воды. Один миллиграмм-эквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 *мг/л* $Ca^{\cdot\cdot}$ или 12,16 *мг/л* $Mg^{\cdot\cdot}$. До 1952 г. жесткость воды измерялась градусами жесткости, показывающими, сколько граммов окиси кальция содержится в 100 *л* воды. Содержание магния и других двухвалентных металлов пересчитывалось при этом на эквивалентное количество окиси кальция. В переводе на современные единицы измерения 1 градус жесткости равен 0,35663 *мг/экв* ионов кальция или магния. Приведем пример расчета жесткости воды.

Пример. Вычислить общую жесткость воды, зная, что для удаления ионов кальция, содержащихся в 50 *л* этой воды, потребовалось прибавить к воде 10,6 *г* соды (Na_2CO_3).

Из уравнений реакций

$$Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + 2NaHCO_3$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

следует, что на один грамм-ион кальция надо взять одну грамм-молекулу соды, или на один миллиграмм-эквивалент ионов кальция — один миллиграмм-эквивалент соды.

Молекулярный вес соды равен 106, следовательно, один миллиграмм-эквивалент ее составляет 106 : 2 = 53 *мг*.

На осаждение ионов кальция, содержащихся в 50 *л* воды, израсходовано 10,6 *г*, или 10 600 *мг* соды, что составляет 10 600 : 53 = 200 *мг-экв*. Очевидно, столько же миллиграмм-эквивалентов ионов кальция содержится в 50 *л* воды. Отсюда жесткость воды равна 200 : 50 = 4 *мг-экв*.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду совершенно непригодной для многих техни-

ческих целей. Так, например, при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой стенки их постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя в 1 *мм* сильно понижает передачу тепла стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипятильных трубах, так и на стенках самого котла. Отбивание же накипи механическим путем часто приводит к повреждениям котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

$$\underset{\text{стеарат натрия}}{2C_{17}H_{35}COONa} + CaSO_4 = \downarrow \underset{\text{стеарат кальция}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca} + Na_2SO_4$$

Это происходит до тех пор, пока из раствора не будут удалены все ионы кальция. Поэтому применение жесткой воды при стирке белья вызывает непроизводительную трату мыла.

Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении и др.

Приведенные выше примеры указывают на необходимость тщательной очистки воды, применяемой для технических целей, от солей кальция и магния.

Очистка производится различными способами, из которых главными являются химические, заключающиеся в удалении из воды ионов кальция и магния в виде нерастворимых солей. При химической очистке большей частью пользуются гашеной известью или содой. Известь превращает гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые в воде карбонаты:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

сода осаждает кальций и магний тоже в виде карбонатов:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Широкое распространение в промышленности получил метод устранения жесткости воды путем катионного обмена (катионитовый метод). Этот метод основан на способности некоторых алюмосиликатов типа $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ обменивать входящие в их состав ионы натрия на содержащиеся в воде ионы кальция и магния и таким образом уводить последние из раствора. Такие алюмосиликаты получили название к а т и о н и т о в.

Жесткая вода, пропущенная через слой измельченного катионита, полностью освобождается от ионов кальция и магния. Проис-

ходящие при этом реакции могут быть схематически представлены уравнениями:

$$Na_2R + Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaR + 2NaHCO_3$$
$$Na_2R + CaSO_4 \rightleftarrows CaR + Na_2SO_4$$

где буквой R обозначен сложный алюмосиликатный анион $(Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O)''$.

Когда весь натрий в катионите заместится кальцием (или магнием), катион утрачивает способность смягчать воду; но он может быть легко регенерирован, если подействовать на него концентрированным раствором хлористого натрия. Происходит обратная реакция, и кальций снова замещается натрием. Таким образом, при этом способе очистки воды расходуется только один сравнительно дешевый продукт — хлористый натрий.

Для поглощения из воды ионов растворенных в ней веществ применяют также различные искусственные смолы, представляющие собой высокомолекулярные органические вещества, содержащие кислотные или основные функциональные группы. В качестве катионитов применяются смолы, содержащие карбоксильные группы — COOH, сульфогруппы — SO_3H и др., способные обменивать ионы водорода на ионы металлов. Такие катиониты называются Н-катионитами. Обозначив остаток молекулы, соединенный с функциональной группой, через R, можно выразить реакцию Н-катионита с ионами металлов, например с ионами натрия и кальция, уравнениями:

$$RCOOH + Na^{\cdot} \rightleftarrows RCOONa + H^{\cdot}$$
$$2RCOOH + Ca^{\cdot\cdot} \rightleftarrows (RCOO)Ca + 2H^{\cdot}$$

В результате этих реакций раствор, содержавший соли (например, хлористый натрий, сернокислый кальций и др.), превращается в раствор соответствующих кислот (соляной, серной).

Для удаления кислот раствор пропускают через анионит — смолу, содержащую аминогруппы. При этом кислоты связываются вследствие образования нерастворимых солей. Обозначив анионит формулой RNH_2 и взяв для примера раствор хлористого водорода, можно выразить происходящую реакцию уравнением

$$RNH_2 + HCl = [RNH_3]Cl$$

Таким путем получают воду, практически лишенную примесей, не прибегая к ее дистилляции.

Отработанные Н-катиониты и аниониты могут быть регенерированы, первые — обработкой их концентрированной серной кислотой, вторые — концентрированным раствором едкого натра:

$$2RCOONa + H_2SO_4 = 2RCOOH + Na_2SO_4$$
$$[RNH_3]Cl + NaOH = RNH_2 + NaCl + H_2O$$

214. Стронций (Strontium); ат. вес 87,62. Барий (Barium); ат. вес 137,34. Стронций и барий встречаются в природе главным образом в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы: целестин $SrSO_4$, стронцианит $SrCO_3$, барит $BaSO_4$ и витерит $BaCO_3$. Содержание стронция и бария в земной коре значительно меньше, чем содержание кальция, и равно соответственно 0,035 и 0,05 вес. %.

Металлические стронций и барий очень активны, быстро окисляются на воздухе, довольно энергично взаимодействуют с водой (особенно барий) и непосредственно соединяются со многими элементами.

Окиси стронция и бария SrO и BaO сходны с известью. Оба металла образуют также перекиси. *Перекись бария* BaO_2 получается при нагревании окиси бария на воздухе примерно до 500 °С. При более высокой температуре она снова разлагается на окись и кислород. На этом был основан не применяемый в настоящее время способ получения кислорода из воздуха. Перекись бария, как и перекись натрия, используют для беления различных материалов.

Гидроокиси стронция и бария $Sr(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ представляют собой сильные основания, лучше растворимые в воде, чем гидроокись кальция: один литр воды при 20 °С растворяет 8 *г* гидроокиси стронция и 38 *г* гидроокиси бария, тогда как растворимость гидроокиси кальция при той же температуре составляет всего 1,56 *г/л*. Насыщенный раствор гидроокиси бария носит название баритовой воды и часто применяется в лабораториях в качестве реактива. При выпаривании раствора гидроокись бария выделяется в виде кристаллов состава $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Соли стронция и бария имеют большое сходство с солями кальция. Карбонаты и сульфаты $SrCO_3$, $BaCO_3$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ нерастворимы в воде и выпадают из растворов в виде осадков, если ионы стронция и бария встречаются с ионами CO_3'' и SO_4''. Нерастворимостью этих солей пользуются при анализе для отделения стронция и бария от других металлов.

Характерным отличием всех трех металлов друг от друга может служить окраска, сообщаемая их летучими солями несветящему пламени. Соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет, соли стронция — в карминово-красный, а соли бария — в желтовато-зеленый.

ПОДГРУППА ЦИНКА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Цинк	Zn	65,37	30	2	8	18	2		
Кадмий . .	Cd	112,40	48	2	8	18	18	2	
Ртуть	Hg	200,59	80	2	8	18	32	18	2

Элементы этой подгруппы — цинк, кадмий и ртуть — характеризуются наличием двух электронов в наружном слое атома и восемнадцати в предыдущем. Хотя они не обладают способностью к присоединению электронов, металлические свойства их выражены значительно слабее, чем у находящихся в четной подгруппе щелочноземельных металлов. Они менее активны, труднее окисляются, не взаимодействуют с водой при обыкновенной температуре. Гидроокиси их нерастворимы в воде и являются более слабыми основаниями, чем гидроокиси щелочноземельных металлов, а гидроокись цинка даже амфотерна.

Все элементы подгруппы цинка двухвалентны; ртуть, кроме того, образует ряд соединений, в которых она формально одновалентна.

215. Цинк (Zincum); ат. вес 65,37. Главные природные соединения цинка, из которых его добывают, — минералы галмей $ZnCO_3$ и цинковая обманка ZnS. Общее содержание цинка в земной коре составляет 0,02 вес. %.

В СССР месторождения цинка имеются в Казахстане, на Урале, Северном Кавказе, в Сибири и на Дальнем Востоке.

Большинство цинковых руд содержит небольшие количества цинка, поэтому их предварительно обогащают, получая так называемый цинковый концентрат. Последний подвергается обжигу для перевода сернистого цинка в окись цинка:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

или сернокислый цинк:

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

Обжиг ведется в многоподовых печах или в шахтных печах. В последнее время при обжиге цинковых руд широко применяется обжиг в «кипящем слое».

Метод обработки мелко раздробленных твердых материалов в так называемом «кипящем слое» получил в последнее время широкое распространение в различных отраслях промышленности. Этот метод заключается в следующем. Через слой порошкообразного материала, помещенного на решетке, продувают снизу воздух (или какой-либо газ) с такой скоростью, что его струи пронизывают и интенсивно перемешивают материал, приводя его как бы в кипящее состояние. Такое состояние твердого материала часто называют «псевдоожиженным», так как кипеть могут только вещества, находящиеся в жидком состоянии.

Благодаря тесному соприкосновению твердого материала с газом химические реакции в «кипящем слое» протекают с большой скоростью. На цинковых заводах применение обжига в «кипящем слое» дает повышение производительности обжиговых печей в 3—4 раза при более полном извлечении цинка из концентрата.

Метод весьма эффективен при обжиге сульфидных руд и концентратов, возгонке легкокипящих металлов, прокаливании, охлаждении, сушке и хлорировании различных веществ.

Из обожженного концентрата цинк извлекают либо дистилляционным, либо электролитическим методом.

Первый метод основан на отгонке цинка, получающегося при восстановлении обожженного концентрата углем при температуре 1300—1400 °С. Образующиеся пары цинка сгущаются в глиняных приемниках. Часть цинка осаждается на стенках приемника в виде металлической пыли, смешанной с окисью цинка («цинковая пыль»); бóльшая же часть цинка собирается в расплавленном виде на дне приемника и оттуда выпускается в отливные формы.

Второй метод заключается в электролитическом выделении цинка из его сульфата. Последний получается путем обработки обожженных концентратов серной кислотой. Электролитический метод дает более чистый продукт и более рентабелен, чем дистилляционный метод.

Цинк представляет собой синевато-белый металл, плавящийся при 419 °C, а при 913 °C превращающийся в пар; плотность его равна 7,14 *г/см³*. При обыкновенной температуре цинк довольно хрупок, но при 100—110 °C он хорошо гнется и прокатывается в листы. На воздухе цинк покрывается тонким слоем окиси или основного карбоната, предохраняющим его от дальнейшего окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно левее водорода. Это объясняется тем, что образующаяся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроокись практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции. В разбавленных же кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Кроме того, цинк подобно бериллию и другим металлам, образующим амфотерные гидроокиси, растворяется в щелочах. Если нагреть цинк на воздухе до температуры кипения, то пары его воспламеняются и сгорают зеленовато-белым пламенем, образуя окись цинка.

Применение цинка очень разнообразно. Значительная часть всего добываемого цинка идет на покрытие стали для предохранения ее от ржавления (оцинкованная сталь). Цинк расходуется также в больших количествах для приготовления гальванических элементов и входит в состав многих сплавов (например, латуни).

Выплавка цинка только в капиталистических странах составила в 1962 г. 2600 тыс. *т*.

Окись цинка ZnO — рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Окись цинка применяется для изготовления белой масляной краски (цинковые белила); в медицине и косметике (для приготовления различных мазей); значительная часть получаемой окиси цинка потребляется резиновой промышленностью в качестве наполнителя резины.

Гидроокись цинка $Zn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы цинковых солей:

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2OH' = \downarrow Zn(OH)_2$$

Осадок легко растворяется в кислотах с образованием солей цинка (например, хлористого цинка), но также и в щелочах с образованием солей цинковой кислоты, называемых ц и н к а т а м и. Следовательно, гидроокись цинка является амфотерным соединением.

Раньше цинкатам приписывали состав, отвечающий формуле Na_2ZnO_2. В настоящее время их рассматривают как соли, содер-

жащие комплексный ион $[Zn(OH)_3]'$. Подобного рода соли называются **г и д р о к с и с о л я м и** в отличие от солей, содержащих такие анионы, как SO_4'', CO_3'', NO_3' и др., называемых **о к с о с о л я м и**. Гидроксисоли получаются при действии избытка щелочи на соответствующие гидроокиси вследствие реакции комплексообразования:

$$Zn(OH)_2 + OH' = [Zn(OH)_3]'$$

или в молекулярной форме:

$$Zn(OH)_2 + NaOH = Na[Zn(OH)_3]$$

Аналогичные гидроксисоли образуются при действии щелочей и на некоторые другие амфотерные гидроокиси.

Растворение металлического цинка в щелочах тоже сопровождается образованием цинкатов. Обычно эту реакцию выражают уравнением

$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2$$

Однако в действительности реакция, вероятно, протекает несколько иначе. Как мы уже говорили, металлический цинк практически не взаимодействует с водой вследствие образования на его поверхности слоя гидроокиси цинка $Zn(OH)_2$, препятствующего дальнейшему течению реакции. Но в присутствии щелочи гидроокись цинка растворяется, образуя комплексный анион $[Zn(OH)_3]'$, и цинк в соответствии со своим положением в ряду напряжений начинает вытеснять из воды водород. Таким образом, выделение водорода при действии раствора щелочи на цинк происходит вследствие взаимодействия цинка с водородными ионами воды, а не с гидроксильными ионами щелочи; роль же последних заключается в растворении образующейся гидроокиси цинка:

$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$
$$Zn(OH)_2 + OH' = [Zn(OH)_3]'$$
$$\overline{Zn + 2H_2O + OH' = [Zn(OH)_3]' + H_2}$$

или в молекулярной форме:

$$Zn + 2H_2O + NaOH = Na[Zn(OH)_3] + H_2$$

Гидроокись цинка растворяется также в водном аммиаке вследствие образования комплексных ионов $[Zn(NH_3)_4]''$:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]'' + 2OH'$$

Важнейшими из солей цинка являются:

1. *Сульфат цинка, или сернокислый цинк,* $ZnSO_4$. **Из водного раствора выделяется в виде кристаллогидрата, имеющего состав**

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, и в таком виде называется цинковым купоросом. Применяется при крашении и ситцепечатании, при получении металлического цинка электролитическим путем, в медицине как вяжущее средство, а также является исходным веществом при получении других соединений цинка.

2. *Хлорид цинка,* или *хлористый цинк,* $ZnCl_2$. Раствор его служит для пропитки железнодорожных шпал. Такая пропитка предохраняет шпалы от гниения. Хлористый цинк применяется также при паянии. Он очищает спаиваемые поверхности от окислов и препятствует окислению металла в момент пайки.

Некоторое количество хлористого цинка используется при производстве растительного пергамента. Непроклеенную бумагу обрабатывают концентрированным раствором хлористого цинка, что ведет к частичному разложению поверхностных слоев клетчатки и заполнению пор бумаги продуктами разложения. Затем бумагу тщательно промывают и обрабатывают раствором глицерина для придания ей мягкости и гибкости.

3. *Сульфид цинка,* или *сернистый цинк,* ZnS. Это соединение является одним из немногих сернистых металлов, имеющих белый цвет. Сульфид цинка получается в виде белого осадка при действии сульфидов щелочных металлов на соли цинка:

$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' = \downarrow ZnS$$

Сульфид цинка применяют при изготовлении светящихся составов (люминофоров).

Смесь сульфида цинка с сульфатом бария применяется в качестве белой краски под названием литопон.

216. Кадмий (Cadmium); ат. вес 112,40. По своим свойствам кадмий очень сходен с цинком и обычно содержится вместе с последним в цинковых рудах. По распространенности в природе он значительно уступает цинку; содержание кадмия в земной коре составляет всего 0,0005 вес. %.

Получают кадмий из отходов цинкового производства путем обработки последних серной кислотой с последующим осаждением металлического кадмия цинком:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

Для очистки полученный продукт растворяют в разбавленной серной кислоте и подвергают электролизу.

Кадмий представляет собой белый металл, плавящийся при 321 °C; плотность его 8,65 *г/см³*. В ряду напряжений кадмий стоит правее цинка, но впереди водорода, и поэтому вытесняет последний из кислот.

Металлический кадмий применяется в электротехнике при изготовлении медных проводов, подвергающихся трению от скользящих контактов (например, трамвайные и троллейбусные провода).

Прибавка кадмия улучшает механические свойства меди, способствуя долговечности проводов и в то же время почти не снижая электропроводности меди. Кадмий входит также в состав легкоплавких сплавов, используемых, например, в автоматических огнетушителях. Его применяют в качестве добавки к типографским сплавам для увеличения срока их службы и к свинцово-оловянным припоям. В последнее время кадмий довольно широко используют для покрытия стали (кадмирование). Кадмий применяется также в щелочных аккумуляторах (см. стр. 664).

Кадмий обладает очень большим сродством к нейтронам, поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции.

Производство кадмия только в капиталистических странах составляет около 7 тыс. *т* в год.

При сильном накаливании кадмий сгорает, превращаясь в бурую *окись кадмия* CdO.

Гидроокись кадмия $Cd(OH)_2$ в отличие от гидроокиси цинка не растворяется в щелочах, что указывает на ее основной характер.

Из соединений кадмия особенное значение имеет *сульфид кадмия* CdS, выпадающий в виде желтого осадка из растворов кадмиевых солей при действии сероводорода. Сульфид кадмия является прекрасной желтой краской.

217. Ртуть (Hydrargyrum); ат. вес 200,59. Ртуть мало распространена в природе; содержание ее в земной коре составляет всего 0,000005 вес. %. Изредка ртуть встречается в самородном виде, вкрапленная в горные породы, но главным образом она находится в природе в виде сульфида ртути HgS, или к и н о в а р и. Этот минерал имеет ярко-красный цвет и применяется как красная краска.

Наиболее богатые месторождения киновари находятся в Испании (Альмаден), на долю которой приходится около 80% мировых запасов ртути. На руднике Альмаден добыча ртути производилась еще за 300 лет до нашей эры.

Добыча ртути в капиталистических странах составляет около 5 тыс. *т* в год. Из этого количества более двух третей приходится на долю Италии и Испании. В СССР ртутные руды имеются в Донбассе, где издавна ведется их разработка.

Из киновари металлическую ртуть получают простым обжиганием руды в специальных печах. При этом сера сгорает, образуя сернистый ангидрид, а ртуть выделяется в виде паров и сгущается в охлаждаемом приемнике:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Ртуть — единственный металл, жидкий при обыкновенной температуре. Она замерзает при минус 38,87 °С, а кипит при 356,58 °С; плотность ртути 13,546 *г/см*^{3}.

Металлическая ртуть имеет широкое применение. Она используется для наполнения различных физических приборов — барометров, термометров и т. п. Благодаря большой плотности ртуть совершенно незаменима при многих опытах с газами. Большие количества ртути идут на приготовление гремучей ртути — взрывчатого вещества, входящего в так называемые ударные составы, которыми пользуются для снаряжения капсюлей-воспламенителей, в том числе обыкновенных пистонов. Ртутью пользуются также для отделения самородного золота от неметаллических примесей.

Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые сплавы, называемые **амальгамами**. При этом нередко получаются различные химические соединения ртути с металлами.

Амальгама натрия широко применяется в качестве восстановителя. Амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов.

Особенно легко образуется амальгама золота, вследствие чего золотые изделия никогда не должны соприкасаться с ртутью. Железо не образует амальгамы, поэтому ртуть можно перевозить в стальных сосудах.

Ртуть обычно содержит в виде примеси другие металлы. Бóльшую часть примесей можно удалить, взбалтывая ртуть с раствором нитрата ртути; при этом все металлы, стоящие в ряду напряжений левее ртути (а к таковым относится большинство металлов), переходят в раствор, вытесняя из него эквивалентное количество ртути. Полная очистка ртути достигается путем ее перегонки, лучше всего под уменьшенным давлением.

Пары ртути очень ядовиты и могут вызвать тяжелое отравление. Для этого достаточно даже того ничтожного количества паров, которое образуется при обыкновенной температуре. Поэтому при всех работах с ртутью надо тщательно следить за тем, чтобы не пролить ее на пол.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна; она труднее других отдает свои электроны. Разбавленные серная и соляная кислоты, а также щелочи не действуют на ртуть. Легко растворяется ртуть в азотной кислоте. Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании.

На воздухе ртуть при обыкновенной температуре не окисляется. При продолжительном нагревании до температуры, близкой к температуре кипения, ртуть соединяется с кислородом воздуха, образуя красную *окись ртути* HgO, которая при более сильном нагревании снова распадается на ртуть и кислород. Известно также другое кислородное соединение ртути — *закись ртути* Hg_2O черного цвета. Таким образом, ртуть может быть двухвалентной и одновалентной и соответственно этому образует два ряда солей. Соли, в которых ртуть двухвалентна, называются **солями окиси**

р т у т и, а соли одновалентной ртути — **с о л я м и з а к и с и р т у т и**.

Хотя в закисных соединениях ртуть проявляет себя как одновалентный металл, можно считать доказанным, что во всех этих соединениях атомы ртути связаны между собой, образуя двухвалентные группы —Hg_2— или —Hg—Hg—. Следовательно, ртуть двухвалентна и в закисных соединениях, но одна валентность каждого атома ртути затрачивается на связь с другим атомом ртути. Эта связь сохраняется и в растворах солей закиси ртути, которые содержат ионы $Hg_2^{\cdot\cdot}$, а не ионы $Hg^{\cdot}$. Таким образом, состав солей закиси ртути, содержащих одновалентный кислотный остаток R, следует изображать не эмпирической формулой HgR, а формулой Hg_2R_2 (например, Hg_2Cl_2, а не HgCl).

Одна из особенностей ртути заключается в том, что для нее неизвестны гидроокиси. В тех случаях, когда можно было бы ожидать их образования, получаются безводные окислы. Так, при действии щелочей на растворы солей закиси ртути получается буровато-черный осадок закиси ртути:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2OH' = \downarrow Hg_2O + H_2O$$

Точно так же из растворов окисных солей ртути щелочи осаждают не гидроокись двухвалентной ртути, а окись ртути:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2OH' = \downarrow HgO + H_2O$$

Образующийся осадок имеет желтый цвет, но при нагревании переходит в красную окись ртути.

Из солей ртути наибольшее значение имеют:

1. *Нитрат ртути* (I), или *азотнокислая закись ртути*, $Hg_2(NO_3)_2$ — одна из немногих растворимых солей «одновалентной» ртути. Получается при действии разбавленной холодной азотной кислоты на избыток ртути:

$$6\overset{0}{Hg} + 8\overset{+V}{H}NO_3 = 3\overset{+II}{Hg_2}(NO_3)_2 + 2\overset{+II}{N}O + 4H_2O$$

2. *Хлорид ртути* (I), или *хлористая ртуть*, Hg_2Cl_2, называемая также **к а л о м е л ь ю**, представляет собой белый, нерастворимый в воде порошок. Ее приготовляют, нагревая смесь сулемы с ртутью:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

Каломель может быть получена также действием соляной кислоты или хлористого натрия на растворимые соли закиси ртути:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2Cl' = \downarrow Hg_2Cl_2$$

Каломель применяется в медицине в качестве слабительного.

3. *Нитрат ртути* (II), или *азотнокислая окись ртути*, $Hg(NO_3)_2$ получается при действии избытка горячей азотной кислоты на ртуть. Хорошо растворима в воде. В разбавленных растворах при отсутствии свободной кислоты легко гидролизуется с образованием белого осадка основной соли $HgO \cdot Hg(NO_3)_2$. При нагревании с большим количеством воды основная соль также разлагается и в результате получается окись ртути.

4. *Хлорид ртути* (II), *хлорная ртуть* $HgCl_2$, или с у л е м а, может быть получена непосредственным соединением ртути с хлором. Это бесцветное вещество, сравнительно мало растворимое в холодной воде. Из раствора сулема выкристаллизовывается в виде длинных блестящих призм. Обычно ее приготовляют, нагревая сульфат ртути (II) с хлористым натрием:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$$

Образующаяся сулема возгоняется, или сублимирует; от последнего слова она и получила свое название.

Водный раствор сулемы практически не проводит электрического тока. Таким образом, сулема является одной из немногих солей, которые п о ч т и н е д и с с о ц и и р у ю т в растворе на ионы.

Сулема, как и все растворимые соли ртути, — сильный яд. Очень разбавленные растворы сулемы (1 : 1000) применяются в медицине для дезинфекции.

5. *Иодид ртути* (II), или *иодная ртуть*, HgJ_2 выпадает в виде красивого оранжево-красного осадка при действии раствора иодистого калия на соли двухвалентной ртути:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2J' = HgJ_2$$

В избытке иодистого калия соль легко растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли $K_2(HgJ_4)$:

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4]$$

6. *Сульфид ртути* (II), *или сернистая ртуть*, HgS, как уже упоминалось, встречается в природе (киноварь). Искусственно сульфид ртути (II) может быть получен в виде черного аморфного вещества или прямым соединением серы с ртутью

$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = \downarrow HgS$$

или действием сероводорода на растворы ртутных солей:

При нагревании без доступа воздуха черный сульфид ртути (II) превращается в красное кристаллическое видоизменение — киноварь.

ГЛАВА XXII

ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Третья группа периодической системы охватывает очень большое число химических элементов, так как в состав ее, кроме обычных восьми-девяти членов, входят элементы порядковых номеров 58—71, называемые элементами редких земель, или лантанидами.

Типическими элементами третьей группы являются бор и алюминий, атомы которых содержат три электрона в наружном слое. По строению электронной оболочки к ним примыкают галлий, индий и таллий, хотя и не являющиеся в этом отношении полными аналогами типических элементов (как, например, кальций во второй группе), но тоже имеющие три валентных электрона, после удаления которых получаются катионы с восемнадцатиэлектронной внешней оболочкой. Поэтому их часто объединяют вместе с типическими элементами в одну главную подгруппу третьей группы.

Побочную подгруппу третьей группы образуют элементы четных рядов больших периодов: скандий, иттрий, лантан и актиний. К этой же подгруппе относятся и лантаниды.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Бор	B	10,811	5	2	3				
Алюминий .	Al	26,9815	13	2	8	3			
Галлий . . .	Ga	69,72	31	2	8	18	3		
Индий	In	114,82	49	2	8	18	18	3	
Таллий . . .	Tl	204,37	81	2	8	18	32	18	3

218. Общая характеристика элементов главной подгруппы третьей группы. Как мы уже говорили, элементы этой подгруппы характеризуются наличием трех электронов в наружной оболочке атома. Поэтому металлические свойства этих элементов выражены значительно слабее, чем у соответствующих элементов второй и особенно первой группы, а у бора в связи с малым радиусом атома даже преобладают металлоидные свойства.

Все описываемые элементы в наиболее типичных соединениях положительно трехвалентны. За исключением бора, все они могут находиться в водных растворах в виде гидратированных положительных трехзарядных ионов.

С увеличением порядкового номера металлические свойства рассматриваемых элементов, как и в других главных подгруппах, заметно усиливаются. Так, бор является кислотообразующим элементом, окислы и гидроокиси следующих трех элементов — алюминия, галлия и индия — амфотерны, причем их основные свойства постепенно растут, а окись трехвалентного таллия имеет исключительно основной характер.

В практическом отношении наиболее важными из элементов третьей группы являются бор и алюминий.

219. Бор (Borum); ат. вес 10,811. Бор сравнительно мало распространен в природе; встречается он почти исключительно в виде кислородных соединений. Общее содержание его в земной коре составляет 0,005 вес. %.

Главными природными соединениями бора являются борная кислота H_3BO_3 и различные соли борных кислот, из которых наиболее известна бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Борная кислота содержится в воде некоторых горячих источников. В Италии борная кислота выделяется вместе с водяными парами из трещин земли в вулканических местностях.

Хотя бор помещается в третьей группе периодической системы, он обнаруживает больше всего сходства не с другими членами этой группы, а с находящимся в четвертой группе кремнием. Сходство бора с кремнием распространяется и на их соединения. Так, например, бориды по свойствам в известной мере сходны с силицидами. В частности, многие из боридов обладают весьма большой твердостью и очень высокими температурами плавления (борид циркония ZrB плавится при температуре около 3000 °C). Простейшие соединения бора с водородом также сходны по физическим и химическим свойствам с соответствующими кремневодородами.

Аналогично кремнию свободный бор получают восстановлением борного ангидрида B_2O_3 натрием или магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка бурого цвета, имеющего плотность 2,34 *г/см*³ и плавящегося при 2075 °C. Путем кристаллизации из расплавленного алюминия можно получить кристаллический бор; он содержит небольшое количество алюминия и обладает твердостью, близкой к твердости алмаза. Бор применяется в металлургии как составная часть некоторых сплавов. Добавка 0,001—0,01% бора к стали резко улучшает ее структуру и свойства.

При обыкновенной температуре бор очень инертен, не окисляется на воздухе и не соединяется с другими элементами.

Если нагреть аморфный бор до 700 °С, то он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в борный ангидрид и выделяя большое количество тепла:

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3 + 546 \textit{ ккал}$$

При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя б о р и д ы, например борид магния Mg_3B_2. Так же легко соединяется бор при нагревании с галогенами. С углеродом он дает очень твердый карбид — B_4C. Вода не действует на бор; концентрированные же серная и азотная кислоты окисляют его в борную кислоту. Например:

$$\overset{3e^-}{B + 3HNO_3} = H_3BO_3 + 3NO_2$$

Как и кремний, бор растворяется в концентрированных щелочах с выделением водорода:

$$2B + 2KOH + 2H_2O = 2KBO_2 + 3H_2$$

В своих соединениях бор проявляет положительную валентность, равную трем.

Бороводороды (бораны). При действии соляной кислоты на борид магния Mg_3B_2 получается сложная смесь различных бороводородов, аналогичных угле- и кремневодородам. Из этой смеси выделены в чистом виде следующие наиболее важные бороводороды:

$$\underset{\text{газообразный}}{B_2H_6;} \quad \underbrace{B_4H_{10}; \quad B_5H_9; \quad B_5H_{11}; \quad B_6H_{10};}_{\text{жидкие}} \quad \underset{\text{твердый}}{B_{10}H_{14}}$$

Главным продуктом взаимодействия борида магния с соляной кислотой является *боробутан* B_4H_{10} — летучая жидкость (темп. кип. 15,4 °С) с очень неприятным запахом, пары которой воспламеняются на воздухе. При хранении боробутан постепенно разлагается с образованием простейшего из полученных бороводородов — бороэтана B_2H_6. Последний представляет собой газ, сгущающийся в жидкость при минус 92,5 °С; на воздухе он не загорается, но водой, как и другие бороводороды, тотчас же разлагается, причем отщепляется водород и получается б о р н а я к и с л о т а H_3BO_3:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Рассмотрение приведенных выше формул бороводородов наталкивает на мысль, что бор в бороводородах четырехвалентен. Однако бор имеет только три внешних электрона, что исключает такое предположение.

Возникшее противоречие отпадает, если рассматривать молекулы бороводородов как результат сочетания валентнонасыщенных структур с помощью водородных связей (см. стр. 209):

B_2H_6 $\qquad\qquad$ B_4H_{10}

В практическом отношении наиболее важными являются кислородные соединения бора.

Борный ангидрид B_2O_3 может быть получен или путем непосредственного соединения бора с кислородом, или прокаливанием борной кислоты. Это бесцветная хрупкая стекловидная масса, плавящаяся при температуре около 600 °C. Борный ангидрид очень огнестоек и не восстанавливается углем даже при белом калении. В воде он растворяется с образованием борной кислоты и выделением большого количества тепла:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 16{,}8\ \textit{ккал}$$

Борная кислота H_3BO_3 представляет собой белое кристаллическое вещество, блестящие чешуйки которого довольно легко растворяются в горячей воде. Борная кислота может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор буры:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

При охлаждении раствора борная кислота выкристаллизовывается, так как в холодной воде она мало растворима.

Если кипятить раствор борной кислоты, то вместе с парами воды отчасти улетучивается и борная кислота. Этим объясняется ее содержание в водяных парах, выделяющихся из трещин земли в вулканических местностях.

Борная кислота принадлежит к числу очень слабых кислот ($K = 5{,}3 \cdot 10^{-10}$).

При нагревании борная кислота теряет воду, переходя сначала в *метаборную кислоту* HBO_2, затем в *тетраборную кислоту* $H_2B_4O_7$ и, наконец, в *борный ангидрид* B_2O_3. При растворении в воде обе кислоты, как и борный ангидрид, снова переходят в борную кислоту. Применяется борная кислота как антисептическое средство при изготовлении консервов, а также при дублении кож, приготовлении некоторых красок и эмалей.

Соли борной кислоты — б о р а т ы большей частью являются производными не нормальной (ортоборной) кислоты H_3BO_3, а тетраборной $H_2B_4O_7$ и других более бедных содержанием воды кислот, большинство которых в свободном состоянии неизвестно.

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — натриевая соль тетраборной кислоты — образует большие бесцветные, прозрачные кристаллы, легко выветривающиеся с поверхности в сухом воздухе. Она получается при взаимодействии борной кислоты с едким натром:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Водные растворы буры обнаруживают вследствие гидролиза сильнощелочную реакцию.

При нагревании бура теряет кристаллизационную воду и затем плавится, образуя прозрачную стекловидную массу. Расплавленная бура растворяет окислы различных металлов с образованием двойных солей метаборной кислоты, из которых многие окрашены в характерные цвета. Например:

$$Na_2B_4O_7 + CuO = Cu(BO_2)_2 \cdot 2NaBO_2$$

Этим свойством буры пользуются в аналитической химии для открытия некоторых металлов. Определение проводят, сплавляя буру в ушке платиновой проволоки с исследуемыми веществами, и получают характерно окрашенные шарики — «перлы» буры.

Бура широко применяется при производстве легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий и особенно для чугунной посуды (эмаль); кроме того, она идет на приготовление специальных сортов стекла.

На растворении окислов металлов основано применение буры при спаивании металлов. Так как спаивать можно только чистые поверхности металлов, то для удаления окислов место спайки посыпают бурой, кладут на него припой и нагревают. Бура растворяет окислы, и припой хорошо пристает к поверхности металла.

Бор играет важную роль в жизни растений. Присутствие в почве небольших количеств соединений бора необходимо для нормального роста многих сельскохозяйственных культур, как, например, хлопка, табака, сахарной свеклы и др. Поэтому борные удобрения все больше и больше применяются в сельском хозяйстве.

В ядерной технике бор и его сплавы, а также карбид бора применяют для изготовления стержней реакторов. Бор и его соединения используют и в качестве материалов, защищающих от нейтронного излучения.

220. Алюминий (Aluminium); ат. вес 26,9815. Алюминий является самым распространенным металлом в природе. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 7,45 вес. %. Основным сырьем для производства алюминия служат бокситы. Это сложная горная порода, содержащая глинозем Al_2O_3.

К важнейшим алюминиевым рудам относятся также алунит $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

СССР располагает огромными запасами алюминиевых руд. Кроме бокситов, мощные месторождения которых имеются у нас на Урале, в Башкирской АССР, в Казахстане и других местах, богатейшим источником алюминия является нефелин, залегающий совместно с апатитом в Хибинах. Значительные залежи алюминиевого сырья имеются в Западной и Восточной Сибири.

Несмотря на широкое распространение в природе, алюминий до конца прошлого столетия принадлежал к числу редких металлов. Впервые он был получен Велером в 1827 г. действием металлического калия на хлористый алюминий. Затем до конца восьмидесятых годов прошлого столетия алюминий получали путем выделения металлическим натрием из расплавленной двойной соли $AlCl_3 \cdot NaCl$, что обходилось, конечно, очень дорого. В пятидесятых годах прошлого столетия 1 *кг* алюминия стоил еще около 500 руб.

С открытием электролитического способа получения алюминия (1886 г.) и применением этого способа в заводском масштабе цена на алюминий стала быстро падать: перед мировой войной 1914—1918 гг. 1 *кг* алюминия стоил уже около 1 руб. В настоящее время алюминий получается в громадных количествах электролизом окиси алюминия, растворенной в расплавленном криолите *.

Чистую окись алюминия получают переработкой природного боксита. Необходимость применения чистой окиси алюминия вызывается тем, что очистка выплавленного алюминия весьма трудна; поэтому для получения чистого металла предпочитают очищать исходные материалы.

На рис. 141 схематично изображена установка, служащая для получения алюминия. Она состоит из стального ящика (ванны), выложенного изнутри графитом или плитами из спрессованного угля, которые являются катодом при электролизе. Анодом служат несколько угольных пластин, соединенных общей оправой. Ящик наполняют смесью чистой окиси алюминия и криолита. Прибавление криолита необходимо для понижения температуры плавления, так как окись алюминия очень тугоплавка. При включении тока криолит плавится и растворяет в себе окись алюминия, которая и подвергается электролизу. Процесс ведется при температуре около 100 °С, силе тока около 35 000 *а* и среднем напряжении 4—5 *в*. На катоде выделяется алюминий, а на аноде кислород. Выделяющийся алюминий собирается на дне ванны, откуда его время от времени выпускают. По мере выделения алюминия в расплав добавляют новые порции окиси алюминия.

Интересны темпы роста алюминиевой промышленности. Мировая добыча алюминия, которая в 1900 г. составляла всего 10 тыс. *т*, в 1938 г. достигла 567 тыс. *т*, а в период второй мировой войны только в капиталистических странах производилось около 1 млн. *т*

* Месторождения криолита, этого очень важного для алюминиевой промышленности минерала, встречаются очень редко. Большие количества его имеются только в Гренландии. Поэтому обычно криолит получают искусственным путем — взаимодействием гидроокиси алюминия с плавиковой кислотой и последующей нейтрализацией кислого раствора содой.

алюминия в год. Бывший еще недавно очень редким, алюминий по масштабам производства и потребления занял в настоящее время среди металлов одно из первых мест. В 1962 г. выплавка алюминия только в капиталистических странах составила 3,83 млн. *т*.

В дореволюционной России алюминий не производился. Первый алюминиевый завод в СССР (Волховский) был пущен в 1932 г. Через два года после этого вступил в строй второй завод (Днепровский), а уже в 1935 г. наша страна заняла по размерам производства алюминия третье место в мире.

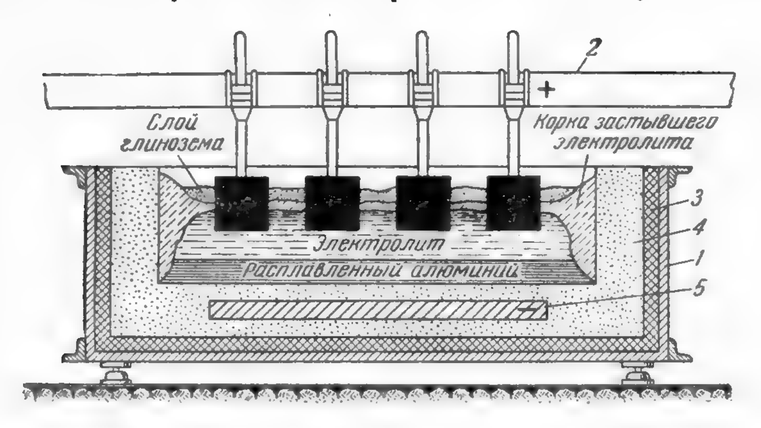


Рис. 141. Схема ванны для получения алюминия:

1 — корпус ванны; 2 — анодная шина; 3 — тепловая изоляция; 4 — угольная набивка; 5 — катодная шина.

Алюминий представляет собой серебристо-белый легкий металл плотностью 2,702 *г/см³*, плавящийся при 660,1 °С. Он обладает большой тягучестью и сопротивлением разрыву, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

При обыкновенной температуре алюминий не изменяется на воздухе, но лишь потому, что быстро покрывается тонким плотным слоем окиси, предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Уничтожение этого слоя, например путем амальгамирования алюминия, вызывает быстрое окисление металла, сопровождающееся довольно сильным разогреванием (см. стр. 515).

Нормальный потенциал алюминия равен — 1,66 *в*. Несмотря на это, алюминий вследствие образования на его поверхности плотного, чрезвычайно трудно растворимого слоя гидрата окиси алюминия не вытесняет водород из воды (ср. с цинком § 215). Амальгамированный алюминий энергично взаимодействует с водой с выделением водорода.

Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Так же легко растворяется

алюминий и в щелочах с образованием алюминатов — соединений, аналогичных цинкатам, содержащих анион $[Al(OH)_4]^-$. Напротив, холодная азотная кислота не только не растворяет алюминий, но делает его «пассивным», после чего он не растворяется и в разбавленных серной и соляной кислотах. Причина пассивности алюминия была уже указана в § 135.

Если порошок алюминия (или тонкую алюминиевую фольгу) сильно нагреть, то он воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя окись алюминия. Горение происходит чрезвычайно быстро; например, тонкий листок алюминия сгорает за 0,01 *сек.*

Ввиду своей легкости и значительной коррозионной стойкости алюминий получил чрезвычайно широкое применение. Главными потребителями его являются авиа- и автопромышленность, где алюминий применяется в виде различных легких сплавов. Прибавка небольших количеств других металлов, не изменяя сколько-нибудь значительно веса алюминия, очень повышает его прочность.

Наиболее важным из сплавов алюминия является дуралюмин, содержащий около 95% алюминия, 4% меди, 0,5% магния и 0,5% марганца. Большое распространение получили также магналий (сплав, содержащий до 12% магния) и силумин (сплав алюминия и кремния). В электротехнической промышленности алюминий постепенно вытесняет медь как материал для проводов. Хотя электропроводность алюминия составляет около 60% электропроводности меди, но это понижение компенсируется легкостью алюминия, позволяющей делать провода более толстыми: при одинаковой электропроводности алюминиевый провод весит вдвое меньше медного.

Очень важным является применение алюминия для так называемого алитирования, заключающегося в насыщении поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью защиты основного материала от окисления при сильном нагревании.

Алитирование производится или путем погружения изделия в расплавленный алюминий или, чаще, путем нагревания изделия в смеси порошкообразного алюминия с окисью алюминия. При нагревании алюминий проникает в поверхностный слой изделия, образуя с железом твердый раствор. Алитированные стальные изделия выдерживают нагревание на воздухе до 900 °С, не подвергаясь окислению.

Отметим еще применение алюминия для устройства простейших выпрямителей переменного тока. Выпрямитель составляется из алюминиевого и железного (или свинцового) электродов, погруженных в раствор соды. Такой прибор пропускает ток только в одном направлении, при котором алюминий является катодом. Если включить алюминиевый выпрямитель в цепь переменного тока, то получается пульсирующий ток постоянного направления.

В виде тонкого порошка алюминий применяется в качестве краски для стали, хорошо предохраняющей последнюю от коррозии, в качестве литографской краски, а также для составления некоторых взрывчатых смесей типа аммоналов (см. стр. 387). Грубозернистый порошок алюминия применяется как восстановитель при получении многих металлов (см. стр. 520) и в качестве необходимого компонента состава осветительных ракет. Он входит также в состав термита. Тонкая алюминиевая фольга служит для упаковки шоколада, конфет и других кондитерских изделий. Наконец, из алюминия изготавливают различные предметы домашнего обихода — кастрюли, ложки и т. п.

Алюминий образует только один окисел Al_2O_3 и во всех своих соединениях трехвалентен.

Окись алюминия Al_2O_3, называемая также глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал корунд. По твердости корунд занимает второе место после алмаза. Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные в красный или синий цвет, представляют собой драгоценные камни — рубин и сапфир. В настоящее время рубины получают искусственно, сплавляя глинозем в электрической печи. Они идут не столько для украшений, сколько для технических целей, например: для изготовления деталей точных приборов, для камней в часах и т. п. * Из непрозрачных кристаллов корунда, содержащих большое количество примесей, состоит обыкновенный наждак.

Гидроокись алюминия $Al(OH)_3$ выпадает в виде студенистого осадка при действии щелочей на растворы алюминиевых солей и легко переходит в коллоидное состояние. При нагревании гидроокись алюминия постепенно теряет воду, образуя более бедные водой соединения, например:

$$Al(OH)(OH)(O\text{–}H) \rightarrow O{=}Al{-}OH + H_2O$$

Гидроокись алюминия — типичная амфотерная гидроокись. С кислотами она образует соли, содержащие гидратированный ион алюминия $[Al(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$, со щелочами — соли, содержащие анион $[Al(OH)_4]'$ и называемые алюминатами (например, $Na[Al(OH)_4]$). Последние раньше рассматривались как соли ме-

* В последнее время кристаллы рубинов применяют в качестве квантовых усилителей (генераторов) электромагнитных излучений. Квантовые усилители радиоволн часто называют «мазерами», а световых волн — «лазерами» (Физический энциклопедический словарь, изд. «Советская энциклопедия», т. 2, стр. 338, 340 и т. 3, стр. 116, 526).

т а а л ю м и н и е в о й кислоты $HAlO_2$. В соответствии с этим формула алюмината натрия изображалась следующим образом: $NaAlO_2$.

Реакция образования алюмината может быть выражена уравнением

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

или

$$Al(OH)_3 + OH' = [Al(OH)_4]'$$

Алюминаты получаются также при растворении металлического алюминия в щелочах:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

Реакция протекает аналогично растворению цинка в щелочах (см. стр. 591).

Соли, содержащие ионы алюминия, в водных растворах сильно гидролизованы и имеют кислую реакцию:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows AlOHCl_2 + HCl$$

или

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows AlOH^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

Если раствор алюминиевой соли подвергнуть диализу, то вследствие постепенного удаления кислоты можно разложить всю соль. Выделяющаяся гидроокись алюминия переходит при этом в коллоидный раствор.

Со слабыми кислотами гидроокись алюминия или образует основные соли или совсем не дает солей. Так, например, при действии раствора соды на раствор алюминиевой соли вместо карбоната алюминия получается гидроокись последнего:

$$2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3CO_3'' + 3H_2O = \downarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2$$

Течение реакции можно представить себе следующим образом. Вследствие гидролиза в водных растворах алюминиевых солей устанавливается равновесие:

$$2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 6H^{\cdot}$$

В свою очередь в растворе соды по той же причине имеется равновесие:

$$3CO_3'' + 3H_2O \rightleftarrows 3HCO_3' + 3OH'$$

При сливании растворов ионы водорода связываются с ионами гидроксила и HCO_3' в молекулы воды и угольной кислоты. Молекулы же угольной кислоты разлагаются на воду и двуокись углерода.

Вследствие этого оба равновесия непрерывно смещаются вправо, и в конце концов весь алюминий выпадает в осадок в виде гидроокиси.

Из солей алюминия необходимо отметить:

1. *Хлорид алюминия*, или *хлористый алюминий*, $AlCl_3$. Безводный хлорид алюминия получается прямым действием хлора на алюминий. Он широко применяется в качестве катализатора при различных органических синтезах. В воде хлорид алюминия растворяется с выделением большого количества тепла. При выпаривании раствора происходит гидролиз, выделяется хлористый водород и получается гидроокись алюминия. Если выпаривание вести в присутствии избытка соляной кислоты, то можно получить кристаллы состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

2. *Сульфат алюминия* $Al_2(SO)_4)_3 \cdot 18H_2O$ получается при действии горячей серной кислоты на окись алюминия или на чистую глину (каолин). Применяется для очистки воды (см. стр. 494), а также при приготовлении некоторых сортов бумаги.

3. *Алюминиевые квасцы* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — наиболее важная в техническом отношении соль алюминия. Применяется в больших количествах для дубления кож и в красильном деле в качестве протравы для хлопчатобумажных тканей. В последнем случае действие квасцов основано на том, что образующаяся вследствие их гидролиза гидроокись алюминия отлагается в волокнах ткани в мелкодисперсном состоянии и, адсорбируя краситель, прочно удерживает его на волокне.

4. *Ультрамарин* представляет собой общеизвестную синюю краску, которая в виде порошка употребляется в качестве «синьки» для белья. По химическому составу — это продукт присоединения полисульфида натрия Na_2S_3 к алюмосиликату $Na_2Al_2\ Si_2O_3$. Получается путем нагревания смеси каолина, серы и соды с небольшим количеством сахара.

221. Подгруппа галлия. Относящиеся к этой подгруппе элементы г а л л и й, и н д и й и т а л л и й характеризуются наличием трех электронов в наружной оболочке атома и восемнадцати в предыдущей. Так же как и алюминий, они обладают довольно слабыми металлическими свойствами, которые несколько усиливаются с возрастанием порядкового номера. Все эти элементы принадлежат к числу редких и в сколько-нибудь значительных количествах не встречаются. Галлия в земной коре содержится 0,0001 вес. %, а индия и таллия — по 0,00001 вес. %.

В свободном состоянии элементы подгруппы галлия представляют собой серебристо-белые мягкие металлы с низкими точками плавления. (Галлий плавится уже при 29,7 °С, индий — при 156,2 °С и таллий — при 303,5 °С.) На воздухе они довольно стойки, воду не разлагают, но легко растворяются в кислотах, а галлий и индий — также и в щелочах. Кроме максимальной валентности, равной трем, они могут проявлять и меньшую валент-

ность. В частности, для таллия характерны соединения, где он одновалентен.

Окислы и гидроокиси трехвалентных галлия и индия амфотерны; гидроокись же таллия $Tl(OH)_3$ обладает только основными свойствами.

Очень интересны соединения одновалентного таллия, сходные, с одной стороны, с соединениями щелочных металлов, с другой — с соединениями серебра. Так, например, закись таллия Tl_2O энергично соединяется с водой, образуя гидрат, отвечающий формуле TlOH, — сильное основание, легко растворимое в воде.

Большинство солей одновалентного таллия легко растворяется в воде, но соли галогеноводородных кислот почти нерастворимы и, подобно солям серебра, отличаются светочувствительностью.

Элементы подгруппы галлия получают из отходов цветной металлургии, главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

Металлическим галлием пользуются в последнее время для наполнения кварцевых термометров, служащих для измерения высоких температур. Так как галлий плавится при 29,7 °С, а закипает только при 2244 °С, то такие термометры позволяют измерять температуры до 1000 °С и выше, что невозможно при употреблении обычных термометров. Добавлением галлия к алюминию получают сплавы, хорошо поддающиеся горячей обработке; сплавы галлия с золотом применяются в ювелирном и зубопротезном деле.

Индий используется вместо серебра для покрытия рефлекторов; рефлекторы, покрытые индием, со временем не тускнеют и поэтому их коэффициент отражения остается постоянным. Индий применяется также для покрытия вкладышей подшипников, в качестве одного из компонентов сплава для плавких предохранителей и при изготовлении полупроводников.

Соединения таллия используются в фотографии и медицине, а также для производства оптических стекол с высоким коэффициентом преломления. Сернистый таллий применяется в фотоэлементах высокой чувствительности. Сернокислый таллий используется как яд для уничтожения грызунов. Металлический таллий входит в состав некоторых подшипниковых и кислотоупорных сплавов.

ПОДГРУППА СКАНДИЯ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям						
Скандий . . .	Sc	44,956	21	2	8	9	2			
Иттрий	Y	88,905	39	2	8	18	9	2		
Лантан	La	138,91	57	2	8	18	18	9	2	
Актиний . . .	Ac	[227]	89	2	8	18	32	18	9	2

222. Элементы подгруппы скандия. К подгруппе скандия, кроме указанных выше элементов, относятся также лантаниды. Все элементы этой подгруппы в наружном слое атома содержат два электрона. В предыдущем слое скандий, иттрий, лантан и актиний, а также лантаниды — гадолиний и лютеций — имеют по девять электронов, все же остальные лантаниды — по восемь электронов.

Максимальная валентность элементов подгруппы скандия, как правило, равна трем. Однако церий, кроме того, образует ряд производных, в которых он четырехвалентен. Известны также окислы четырехвалентных празеодима и тербия, но они нестойки.

В природе описываемые элементы обычно встречаются в тесной смеси друг с другом, а также с элементами четвертой группы — цирконием, гафнием и торием. Одним из главных источников их получения служит минерал монацит, представляющий собой смесь фосфатов церия, лантана и др. Выделение из монацита отдельных элементов является очень сложной задачей ввиду большого сходства в их свойствах. Особенно трудно поддаются разделению лантаниды.

В свободном состоянии элементы подгруппы скандия представляют собой металлы с высокими температурами плавления. Металлические свойства выражены у них значительно резче, чем у элементов подгруппы галлия. Они разлагают воду при обыкновенной температуре или при нагревании и легко растворяются в разбавленных кислотах. С водородом некоторые из них образуют гидриды (например, гидрид лантана LaH_3).

Окислы и гидроокиси элементов этой подгруппы проявляют исключительно основные свойства. Соли почти не подвергаются гидролизу.

Все элементы подгруппы скандия дают характерные линейчатые спектры, которые являются единственным средством точного установления индивидуальности каждого из них.

Лантаниды и их соли находят с каждым годом все большее использование в технике. Окислы лантана, неодима и церия применяются в качестве добавки при выплавке специальных сортов стекла. Так, оптическое стекло, идущее на изготовление фотообъективов и стекол защитных очков, содержит в своем составе лантан или неодим. Стекла, содержащие церий, не темнеют под действием радиоактивного облучения.

Металлический церий добавляют в алюминиевые и магниевые сплавы. Такие сплавы обладают высокой пластичностью и стойкостью при относительно высоких температурах. Они применяются для изготовления некоторых деталей авиационных моторов.

Нитрат церия употребляют при изготовлении газокалильных сеток. Сплав, состоящий из 30% железа и 70% церия (вместе с некоторыми другими лантанидами), применяется для изготовления «кремней» для зажигалок, так как при трении о шероховатую стальную поверхность дает искры, зажигающие смоченный бензином фитилек.

ГЛАВА XXIII

МЕТАЛЛЫ ЧЕТВЕРТОЙ И ПЯТОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

К металлам четвертой группы относятся элементы подгруппы германия и подгруппы титана, а к металлам пятой группы — элементы подгруппы ванадия.

ПОДГРУППА ГЕРМАНИЯ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Германий . .	Ge	72,59	32	2	8	18	4		
Олово	Sn	118,69	50	2	8	18	18	4	
Свинец . . .	Pb	207,19	82	2	8	18	32	18	4

223. Общая характеристика элементов подгруппы германия. Элементы германий, олово и свинец являются ближайшими аналогами типических элементов четвертой группы — углерода и кремния, уже рассмотренных нами раньше, и образуют вместе с ними главную подгруппу четвертой группы, или группу углерода. Все пять элементов группы углерода, имея в наружном слое атома четыре электрона, могут не только отдавать их, но и присоединять к себе недостающее до восьми число электронов с образованием ковалентных связей, что, вообще говоря, характерно для металлоидов. Однако склонность элементов подгруппы германия к присоединению электронов выражена весьма слабо, что объясняется наличием в предпоследнем слое атома восемнадцати электронов и значительным увеличением атомных радиусов. Хотя, подобно углероду и кремнию, они тоже образуют газообразные соединения с водородом, но последние весьма нестойки. Наоборот, отдача электронов происходит довольно легко, и тем легче, чем выше порядковый номер элемента. Поэтому у германия металлоидные и металлические свойства выражены почти одинаково, у олова же и свинца последние явно преобладают. Олово и свинец по своим физическим свойствам—типичные металлы, и только в химических соединениях еще проявляется их металлоидный характер.

Как уже было указано в гл. XVII, все элементы группы углерода наряду с максимальной положительной валентностью +4 проявляют также валентность +2. Но в то время как для углерода и кремния соединения, в которых они двухвалентны (CO и SiO), не характерны и мало стойки, тенденция элементов подгруппы германия проявлять себя в качестве двухвалентных усиливается: стойкость двух- и четырехвалентного состояний олова приблизительно одинакова, свинец же в большинстве своих соединений двухвалентен.

224. Германий (Germanium); ат. вес 72,59. Германий — один из наиболее рассеянных элементов. Минералы, содержащие германий в сколько-нибудь значительных количествах, крайне редки. Важнейшими из этих минералов являются а р г и р о д и т $4Ag_2S \cdot GeS_2$ и г е р м а н и т $6CuS \cdot GeS_2$. В то же время в очень малых количествах соединения германия находятся во многих рудах. Общее содержание германия в земной коре составляет 0,0004 вес. %. Источником получения германия обычно служит зола каменных и бурых углей и отходы цинкового производства.

Совсем недавно германий почти не имел практического применения, но за последние годы он приобрел исключительное значение в электро- и радиотехнике в качестве полупроводника.

П о л у п р о в о д н и к и. Полупроводниками называют вещества, занимающие по величине электропроводности промежуточное положение между проводниками и изоляторами. Характерной особенностью полупроводников является то, что в обычных условиях они неэлектропроводны, но под влиянием внешних воздействий (тепло, свет и др.) приобретают способность проводить электрический ток. Контакт между полупроводниками определенного типа обладает свойством проводить ток только в одном направлении.

Качественное отличие полупроводников от металлов и изоляторов позволило современной электро- и радиотехнике решить с их помощью ряд технических проблем, представляющих огромное практическое значение.

Так, например, применяемые в радиотехнике хрупкие и сравнительно большие вакуумные радиолампы можно заменить миниатюрными и долговечными кристаллическими германиевыми диодами и триодами; объем некоторых из них не превышает 0,01 *см*³. Это позволяет значительно уменьшить размеры радиоприемников, телевизоров, счетно-вычислительных машин, радиолокаторов и других приборов, существенно улучшить их работу, резко снизив при этом расход потребляемой ими электроэнергии. Германиевые усилители обладают высокой прочностью, работают без вакуума и не требуют, как электронные лампы, затрат энергии на накал и времени на разогрев. Срок службы их очень велик.

Полупроводники широко применяются в различных приборах для автоматического регулирования многих производственных процессов. Электропромышленность применяет германиевые выпрямители для преобразования переменного тока большой мощности в постоянный ток. Полупроводники дают возможность прямого превращения тепловой и световой энергии в электрическую, причем их коэффициент полезного действия в этом процессе, достигнутый в настоящее время, составляет 8—10%. С помощью полупроводников энергия радиоактивного излучения может быть преобразована в электрический ток.

Кроме германия, полупроводниками являются кремний, серое олово, некоторые химические соединения и сплавы.

Применяемый для полупроводниковых приборов германий должен быть высокой степени чистоты, так как даже 1 атом примесей на 10 миллионов атомов германия увеличивает его электропроводность. Германий такой чистоты получают путем «зонной» плавки (см. стр. 538).

Германий — серебристо-белый, очень хрупкий металл плотностью 5,35 *г/см*³, плавящийся при 958,5 °С. В компактном состоянии он не изменяется ни в сухом, ни во влажном воздухе, даже при нагревании. Порошкообразный германий уже при умеренном нагревании переходит в двуокись германия GeO_2.

Соляная и разбавленная серная кислоты не действуют на германий, азотная и концентрированная серная кислоты окисляют его в двуокись. В щелочах германий медленно растворяется. При температурах порядка 200—250 °С германий активно реагирует с галогенами и серой.

В своих соединениях германий двух- и четырехвалентен.

Соединения двухвалентного германия сравнительно мало стойки; они легко окисляются, переходя в соединения четырехвалентного германия, вследствие чего являются хорошими восстановителями.

Окись германия GeO — черный кристаллический порошок. Очень нестойка. Получается при осторожном восстановлении двуокиси германия магнием или металлическим германием. Реагирует с галогеноводородными кислотами, образуя дигалогениды.

Гидроокись германия $Ge(OH)_2$ осаждается щелочами или аммиаком из раствора хлористого германия:

$$GeCl_2 + 2NaOH = Ge(OH)_2 + 2NaCl$$

Обладает амфотерными свойствами. Заметно растворима в воде; водный раствор имеет кислую реакцию.

Соединения четырехвалентного германия наиболее характерны для этого элемента. Они более стойки, известны в большем числе и лучше изучены, чем производные двухвалентного германия.

Двуокись германия GeO_2 — белое кристаллическое вещество плотностью 4,703 *г/см*³, заметно растворима в воде, причем раствор проводит электрический ток. Получается двуокись германия несколькими способами, в частности она может быть получена нагреванием германия в кислороде или окислением его концентрированной азотной кислотой.

Двуокись германия — амфотерный окисел с сильно преобладающими кислотными свойствами, вследствие чего она легко растворяется в щелочах, образуя соли германиевой кислоты, как правило, бесцветные. Калиевая и натриевая соли германиевой кислоты обладают хорошей растворимостью.

Двуокись германия применяется в технике для получения оптического стекла с очень большим коэффициентом преломления.

Четыреххлористый германий $GeCl_4$ получается при нагревании германия в токе хлора, а также при пропускании хлористого водорода в нагретую взвесь двуокиси германия в концентрированной соляной кислоте:

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O$$

Реакция обратима и при избытке воды идет справа налево.

Четыреххлористый германий представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость, кипящую при 83,1 °С; плотность ее 1,874 *г/см*³. По свойствам четыреххлористый германий напоминает четыреххлористый кремний.

Двусернистый германий GeS_2 известен в двух модификациях — аморфный и кристаллический. Влагой воздуха двусернистый германий разлагается с выделением сероводорода:

$$GeS_2 + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2S$$

Двусернистый германий легко образует стойкие тиосоли.

Германоводороды. Действуя на хлористый германий амальгамой натрия в токе водорода или же разлагая кислотами сплав германия с магнием, можно получить тетрагидрид германия GeH_4. Это — бесцветный газ, который аналогично мышьяковистому водороду при нагревании разлагается, давая металлическое зеркало. Тетрагидрид германия имеет температуру плавления, равную минус 165 °С, и температуру кипения минус 88,5 °С.

При получении простейшего германоводорода образуются в небольшом количестве его гомологи Ge_2H_6 и Ge_3H_8.

225. Олово (Stannum); ат. вес 118,69. Олово не принадлежит к числу широко распространенных металлов (содержание его в земной коре определяется в 0,008 вес. %), но оно легко выплавляется из руд и поэтому стало известно человеку со времен глубокой древности; человек пользовался оловом в виде его сплавов с медью (бронзы) уже в самом начале своей культурной жизни (бронзовый век). Олово изредка находится в природе в самородном состоянии, обыкновенно же оно встречается в виде кислородного соединения SnO_2 — о л о в я н н о г о к а м н я, из которого и получается посредством восстановления углем.

Крупнейшие месторождения оловянных руд находятся в Малайе, Вьетнаме, Боливии и Индонезии. В СССР оловянные руды промышленного значения имеются в Восточной Сибири и в Якутской АССР.

Выплавка олова составила в 1962 г. только в капиталистических странах 143 тыс. *т*.

В свободном состоянии олово — серебристо-белый мягкий металл плотностью 7,28 *г/см*³, плавящийся при 231,9 °С и обладающий

ясно выраженным кристаллическим строением. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, вероятно вследствие трения отдельных кристаллов друг о друга. Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или **станиолем**.

Кроме обыкновенного **белого олова**, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует еще другое видоизменение олова, представляющее собой серый кристаллический порошок плотностью 5,75 *г/см*^{3}. Уже давно были известны случаи, когда на оловянных предметах, долго остававшихся на сильном морозе, появлялись серые пятна. Это явление получило название **оловянной чумы**. Впоследствии было установлено, что обыкновенное олово стойко только при температуре выше 13,2 °C; ниже этой температуры оно может превращаться в **серое олово**. Чем ниже температура, тем быстрее идет превращение. При нагревании серое олово снова переходит в белое. Появление оловянной чумы резко ускоряется при «заражении» олова некоторыми веществами, например серым оловом.

Если нагреть олово выше 161 °C, то оно переходит в третью (ромбическую) модификацию. В таком виде оно очень хрупко, легко растирается в порошок, а при падении с небольшой высоты разбивается на мелкие куски.

На воздухе олово при обыкновенной температуре не окисляется, но нагретое выше температуры плавления постепенно превращается в двуокись олова SnO_2.

Вода не действует на олово. Разбавленные кислоты действуют на него очень медленно, что обусловливается незначительной разностью нормальных потенциалов олова и водорода (см. табл. 27 на стр. 511). Легче всего растворяется олово в концентрированной соляной кислоте.

Очень энергично реагирует олово также и с концентрированной азотной кислотой, превращающей его в белый, нерастворимый в воде порошок — так называемую β-оловянную кислоту.

Ввиду устойчивости олова по отношению к воздуху и воде им пользуются для покрытия других металлов (так называемое «лужение»). Около половины всего добываемого олова идет на изготовление **белой жести**, т. е. листовой стали, покрытой оловом. Большое практическое значение имеют также многие сплавы олова, например: бронза, баббиты и др. Наконец, олово как в чистом виде, так и в сплавах со свинцом широко применяется для паяния.

Олово образует два окисла — *окись олова* SnO и *двуокись олова* SnO_2. Соответственно этим двум окислам известны и два ряда соединений олова. В первом из них олово двухвалентно и проявляет себя главным образом как металл, во втором — четырехвалентно и приближается по свойствам к металлоидам.

Соединения двухвалентного олова. *Окись олова* SnO — темно-бурый порошок, образующийся при разложении гидроокиси олова $Sn(OH)_2$ в атомосфере двуокиси углерода.

Гидроокись олова $Sn(OH)_2$ получается в виде белого осадка при действии щелочей на соли двухвалентного олова:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH' = \downarrow Sn(OH)_2$$

Гидроокись олова — амфотерное соединение. Она легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, в последнем случае с образованием гидроксисолей, называемых станнитами, аналогичных цинкатам (см. стр. 590):

$$Sn(OH)_2 + NaOH = Na[Sn(OH)_3]$$

Хлорид олова (II), или *хлористое олово*, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ получается при растворении олова в соляной кислоте; образует бесцветные кристаллы с двумя молекулами кристаллизационной воды. При нагревании или сильном разбавлении раствора хлористого олова водой происходит частичный гидролиз с образованием осадка основной соли:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows \downarrow SnOHCl + HCl$$

Хлористое олово является энергичным восстановителем. Так, например, хлорное железо $FeCl_3$ восстанавливается им в хлористое железо $FeCl_2$:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

При действии хлористого олова на раствор сулемы образуется белый осадок каломели:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = \downarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

При избытке хлористого олова восстановление идет еще дальше и получается металлическая ртуть:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Соединения четырехвалентного олова. *Двуокись олова* SnO_2 встречается в природе в виде оловянного камня — важнейшей руды олова. Искусственно она может быть получена сжиганием металла на воздухе или окислением его азотной кислотой с последующим прокаливанием полученного продукта. Применяется двуокись олова для приготовления различных белых глазурей и эмалей.

Гидраты двуокиси олова носят название оловянных кислот и известны в двух модификациях: в виде α-оловянной кислоты и в виде β-оловянной кислоты.

α-Оловянная кислота H_2SnO_3 может быть получена действием водного раствора аммиака на раствор хлорного олова $SnCl_4$:

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = \downarrow H_2SnO_3 + 4NH_4Cl + H_2O$$

Выпадающий белый осадок при высушивании постепенно теряет воду до тех пор, пока не останется чистая двуокись олова. Таким образом, никакой кислоты определенного состава получить не удается. Поэтому приведенная выше формула α-оловянной кислоты является лишь простейшей из возможных. Правильнее было бы изобразить состав этой кислоты формулой $mSnO_2 \cdot nH_2O$.

α-Оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли, содержащие комплексный анион $[Sn(OH)_6]^{--}$ и называемые с т а н н а т а м и:

$$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

Станнат натрия выделяется из растворов в виде кристаллов, состав которых можно выразить также формулой $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$. Эта соль применяется в качестве протравы в красильном деле и для утяжеления шелка. Шелковые ткани, обработанные перед крашением растворами соединений олова, иногда содержат олово в количестве до 50% от веса ткани.

Кислоты также растворяют α-оловянную кислоту с образованием солей четырехвалентного олова. Например:

$$H_2SnO_3 + 4HCl \rightleftarrows SnCl_4 + 3H_2O$$

При избытке соляной кислоты хлорное олово присоединяет две молекулы хлористого водорода, образуя комплексную хлороловянную кислоту $H_2[SnCl_6]$. Аммониевая соль этой кислоты $(NH_4)_2[SnCl_6]$ имеет то же применение, что и станнат натрия.

β-Оловянная кислота получается в виде белого порошка при действии концентрированной азотной кислоты на олово. Состав ее является столь же неопределенным, как и состав α-оловянной кислоты. В отличие от α-оловянной кислоты она не растворяется ни в кислотах, ни в растворах щелочей. Но путем сплавления со щелочами можно перевести ее в раствор в виде станната. α-Оловянная кислота при хранении ее в соприкосновении с раствором, из которого она выделилась, постепенно тоже переходит в β-оловянную кислоту.

Хлорид олова (IV), или *хлорное олово*, $SnCl_4$ представляет собой жидкость, кипящую при 113,7 °С и сильно дымящую на воздухе. Образуется хлорное олово при действии хлора на металлическое или на двухлористое олово. В технике хлорное олово получается главным образом путем обработки отбросов белой жести (старых консервных банок) хлором.

Хлорное олово похоже по некоторым свойствам на хлористые соединения металлоидов, однако оно растворяется в воде без

заметного разложения и может быть выделено из раствора в виде различных кристаллогидратов, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

В разбавленных водных растворах хлорное олово подвергается сильному гидролитическому расщеплению:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O \rightleftarrows H_2SnO_3 + 4H^{\cdot}$$

Образующаяся при этом оловянная кислота дает коллоидный раствор.

Сульфиды олова. При действии сероводорода на раствор хлористого олова $SnCl_2$ получается бурый осадок *сульфида олова* (II) SnS. Из раствора хлорного олова $SnCl_4$ при тех же условиях выпадает желтый осадок *дисульфида олова* SnS_2. Последнее соединение может быть получено также сухим путем, например нагреванием оловянных опилок с серой и нашатырем. Приготовленный по этому способу дисульфид имеет вид золотисто-желтых чешуек и под названием «сусального золота» употребляется для позолоты дерева.

Дисульфид олова растворяется в сернистых щелочах и в растворе сульфида аммония, причем получаются легкорастворимые соли *тиооловянной кислоты* H_2SnS_3:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Свободная тиооловянная кислота (как и соответствующие тиокислоты мышьяка и сурьмы) не известна. При действии кислот на ее соли выделяется сероводород и снова получается дисульфид олова:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = \downarrow SnS_2 + H_2S + 2NH_4Cl$$

Сульфид олова (II) не растворяется в сернистых щелочах, так как тиосолей, отвечающих двухвалентному олову, не существует. Но многосернистые щелочи растворяют его с образованием солей тиооловянной кислоты:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

$$\left| \begin{array}{l} \overset{+II}{Sn} - 2e = \overset{+IV}{Sn} \\ S_2^{--} + 2e^- = \overset{-II}{2S} \end{array} \right.$$

Олововодород SnH_4 впервые был получен в 1919 г. в виде примеси к водороду при действии соляной кислотой на сплав магния с оловом. Это бесцветный очень ядовитый газ, сгущающийся в жидкость при минус 52,6 °C и постепенно разлагающийся при обыкновенной температуре на олово и водород.

226. Свинец (Plumbum); ат. вес 207,19. Свинец встречается в природе в виде различных соединений. Наиболее важная руда, из которой добывается свинец, — свинцовый блеск PbS.

Распространенность свинца в земной коре выражается величиной того же порядка, что и распространенность олова (0,0016 вес. %).

Крупные месторождения свинцовых руд имеются в Австралии, США, Канаде, Мексике и Германии. В СССР месторождения свинца находятся в Казахстане и Восточной Сибири, в Северной Осетии, на Алтае и в других местах.

Получение свинца из свинцового блеска можно вести обычным способом, обжигая руду для превращения ее в окись свинца и затем восстанавливая полученную окись свинца углем.

Существует и другой способ восстановления свинца из руды, при котором обходятся совсем без угля. Для этого руду сначала подвергают неполному обжиганию, умеренно нагревая ее в специальных печах при доступе воздуха так, чтобы только часть сернистого свинца окислилась. При этом происходят следующие реакции:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$
$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

Затем, продолжая нагревание, доступ воздуха прекращают. Оставшийся сульфид реагирует с образовавшимися окисью и сульфатом, переходя в металлический свинец:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$

Свинец — голубовато-белый тяжелый металл плотностью 11,344 *г/см*³. Он очень мягок, легко режется ножом. Температура плавления свинца 327,3 °C. На воздухе свинец быстро покрывается тонким слоем окиси, защищающим его от дальнейшего окисления. В ряду напряжений свинец стоит непосредственно перед водородом; его нормальный потенциал равен — 0,126 *в*.

Вода сама по себе не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха свинец постепенно разрушается водой с образованием гидроокиси свинца:

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Однако при соприкосновении с жесткой водой свинец покрывается защитной пленкой нерастворимых солей (главным образом сульфата и основного карбоната свинца), препятствующей дальнейшему действию воды и образованию гидроокиси.

Разбавленная соляная и серная кислоты почти не действуют на свинец вследствие малой растворимости соответствующих свинцовых солей. Легко растворяется свинец в азотной кислоте. Органические кислоты, особенно уксусная, также растворяют свинец в присутствии кислорода воздуха. Процесс протекает аналогично процессу растворения меди в кислотах (см. стр. 554).

Свинец растворяется также и в щелочах, образуя п л у м б и т ы (см. стр. 619).

Все растворимые соединения свинца ядовиты.

Свинец широко используется в технике. Главными потребителями свинца являются кабельная и аккумуляторная промышленности, где свинец применяется для изготовления оболочек для кабелей и пластин аккумуляторов. На сернокислотных заводах из свинца изготовляют кожухи башен, змеевики холодильников и другие ответственные части аппаратуры. Свинец идет на изготовление боеприпасов, например винтовочных и шрапнельных пуль,

а также на выделку дроби. Он входит в состав многих сплавов, например сплавов для подшипников (баббитов), типографского сплава (гарта), паяльного металла и др. Свинец хорошо поглощает γ-лучи и широко используется для защиты от γ-излучения при работе с радиоактивными веществами.

В 1962 г. только в капиталистических странах выплавка свинца составила 1920 тыс. *т*.

В своих соединениях свинец является главным образом положительно двухвалентным. Однако, подобно другим элементам подгруппы германия, он может быть и положительно четырехвалентным. Соединения четырехвалентного свинца значительно менее стойки, чем соединения, в которых он двухвалентен.

Доказана возможность образования летучего соединения свинца с водородом — свинцововодорода PbH_4, которое еще менее стойко, чем олововодород SnH_4.

Свинец образует два простых окисла PbO и PbO_2, отвечающих его двух- и четырехвалентному состояниям, и два смешанных окисла Pb_2O_3 и Pb_3O_4,* в которых одновременно проявляются обе степени валентности свинца. Известно и очень нестойкое соединение свинца с кислородом Pb_2O (закись свинца).

С о е д и н е н и я д в у х в а л е н т н о г о с в и н ц а. *Окись свинца* PbO представляет собой желтый порошок, образующийся при нагревании расплавленного свинца на воздухе. После прокаливания примерно при 500 °С она приобретает красновато-желтый цвет и в таком виде называется г л е т о м. Окись свинца имеет различное применение: из нее получают другие соединения свинца, она служит для заполнения ячеек в аккумуляторных пластинах, применяется при выработке некоторых сортов стекла и т. п.

Гидроокись свинца $Pb(OH)_2$ образуется при действии щелочей на растворимые соли двухвалентного свинца. Она имеет амфотерный характер и в кислотах растворяется с образованием солей двухвалентного свинца, а в щелочах с образованием солей, называемых п л у м б и т а м и:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{плумбит натрия}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O$$

Однако более вероятно, что при растворении в щелочах образуются гидроксисоли по уравнению

$$Pb(OH)_2 + NaOH = Na[Pb(OH)_3]$$

Из солей двухвалентного свинца следует отметить:

1. *Хлорид свинца* (II), или *хлористый свинец*, $PbCl_2$ получается в виде белого осадка при действии на растворы свинцовых солей соляной кислотой или растворимыми хлоридами. Хлористый свинец мало растворим в холодной воде, но довольно значительно растворяется в горячей воде.

2. *Иодид свинца* (II), или *иодистый свинец*, PbJ_2 выпадает в виде желтого осадка из растворов свинцовых солей при введении в них ионов иода. В холодной воде он практически нерастворим, но довольно хорошо растворяется в горячей воде, образуя бесцветный раствор. При охлаждении последнего иодистый свинец выделяется в виде блестящих золотисто-желтых кристаллов.

3. *Ацетат свинца* (II), или *уксуснокислый свинец*, $Pb(CH_3COO_2)_2$ — одна из немногих хорошо растворимых солей свинца, широко применяется в лабораторной практике. Ввиду интенсивного сладкого вкуса ацетат свинца называется также свинцовым сахаром. Он применяется при крашении тканей и для получения других соединений свинца.

4. *Сульфат свинца* (II), или *сернокислый свинец*, $PbSO_4$ выпадает в виде белого порошкообразного осадка при прибавлении серной кислоты к растворам свинцовых солей. В воде и разбавленных кислотах сульфат свинца почти нерастворим, но довольно легко растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием плумбитов. Концентрированная серная кислота также растворяет сульфат свинца, превращая его в кислую соль $Pb(HSO_4)_2$.

5. *Сульфид свинца* (II), или *сернистый свинец*, PbS образуется в виде черного осадка при действии сероводорода на соли свинца. Поэтому бумажка, смоченная раствором свинцовой соли, быстро темнеет, если в воздухе присутствуют даже незначительные количества сероводорода, чем часто пользуются для обнаружения последнего.

6. *Основной карбонат свинца* (II) $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ осаждается из растворов свинцовых солей при действии соды. Раньше широко применялся для изготовления белой масляной краски, обладающей высокой кроющей способностью, известной под названием свинцовых белил. От действия сероводорода эта краска темнеет вследствие образования черного сульфида свинца (II) PbS (причина потемнения старинных картин, писаных масляными красками).

Так как свинец лишь с трудом может быть переведен из двухвалентного состояния в четырехвалентное, то в отличие от солей олова соли двухвалентного свинца практически не обладают восстановительными свойствами.

Соединения четырехвалентного свинца. *Двуокись свинца* PbO_2 — темно-бурый порошок, образующийся при действии сильных окислителей на окись свинца и соли двухвалентного свинца. В химическом отношении двуокись свинца, подобно двуокиси олова, представляет собой амфотерный окисел с преобладанием кислотных свойств. Двуокиси свинца соответствуют орто- и метасвинцовая кислоты H_4PbO_4 и H_2PbO_3, не существующие в свободном состоянии, но образующие довольно прочные соли. Так, например, при сплавлении двуокиси свинца с едким кали получается калийная соль метасвинцовой кислоты K_2PbO_3.

Основные свойства двуокиси свинца проявляются в образовании очень нестойких солей четырехвалентного свинца. Так, при действии на двуокись свинца соляной кислоты в первый момент образуется *хлорид свинца* (IV) $PbCl_4$, который, однако, легко отщепляет хлор, переходя в *хлорид свинца* (II) $PbCl_2$:

$$PbO_2 + 4HCl \rightleftarrows PbCl_4 + 2H_2O$$

$$PbCl_4 \rightleftarrows PbCl_2 + Cl_2$$

Обе реакции обратимы. Если действовать хлором на суспензию хлористого свинца в соляной кислоте, то можно получить тетрахлорид свинца в виде маслянистой жидкости, застывающей при минус 15 °С в кристаллическую массу.

Известен также сульфат четырехвалентного свинца $Pb(SO_4)_2$.

Сурик Pb_3O_4 — вещество ярко-красного цвета, применяемое для приготовления обыкновенной красной масляной краски. Сурик получается при продолжительном нагревании окиси свинца на воздухе. Его можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты $\overset{+II}{Pb_2}\overset{+IV}{Pb}O_4$.

При нагревании с разбавленной азотной кислотой сурик разлагается с выделением бурой двуокиси свинца:

$$Pb_2PbO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Другой смешанный окисел свинца Pb_2O_3 можно рассматривать как свинцовую соль метасвинцовой кислоты $\overset{+II}{Pb}\overset{+IV}{Pb}O_3$.

Двуокись свинца и все соединения четырехвалентного свинца ввиду их нестойкости являются энергичными окислителями.

227. Свинцовый аккумулятор. На окислительных свойствах четырехвалентного свинца и его переходе в более устойчивое двухвалентное состояние основано устройство и действие широко применяемых на практике свинцовых аккумуляторов.

Электрическими аккумуляторами называются приборы, позволяющие накапливать электрическую энергию с тем, чтобы потом расходовать ее в нужный момент. Это накопление энергии осуществляется путем пропускания через аккумулятор электрического тока, в силу чего в нем происходит химический процесс, сопровождающийся превращением электрической энергии в химическую; аккумулятор, как говорят, заряжается. Заряженным аккумулятором можно пользоваться как гальваническим элементом, причем та же самая реакция, которая происходила при зарядке аккумулятора, протекает в обратном направлении и накопленная в аккумуляторе химическая энергия превращается в электрическую; по мере ее расходования аккумулятор разряжается.

Свинцовый аккумулятор составляется в простейшем случае из двух решетчатых свинцовых пластин, ячейки которых заполняются тестообразной смесью окиси свинца с водой. Пластины погружаются в прямоугольную стеклянную банку, наполненную разбавленной серной кислотой плотностью 1,15—1,20 *г/см*^{3} (22—28% H_2SO_4).

Вследствие реакции

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

окись свинца превращается через некоторое время в сернокислый свинец. Если теперь пропускать через прибор постоянный ток, соединив одну пластину с отрицательным, а другую — с положительным полюсом источника тока, то аккумулятор будет заряжаться, причем у электродов будут происходить следующие процессы:

Катод

$$\overset{+II}{Pb}SO_4 + 2e^- = \overset{0}{Pb} + SO_4''$$

Анод

$$\overset{+II}{Pb}SO_4 - 2e^- + 2H_2O = \overset{+IV}{Pb}O_2 + 4H^{\cdot} + SO_4''$$

Складывая эти уравнения, получаем общее уравнение реакции, происходящей при зарядке аккумулятора:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^{\cdot} + 2SO_4''$$

Таким образом, по мере пропускания тока сернокислый свинец превращается на катоде в рыхлую массу металлического свинца, а на аноде — в темно-бурую двуокись свинца.

Когда этот процесс закончится, — аккумулятор заряжен. Об окончании зарядки свидетельствует начало энергичного разложения воды: у катода выделяется водород, у анода — кислород (аккумулятор «кипит»).

При соединении пластин заряженного аккумулятора проводником в последнем появляется ток, причем электроны перемещаются от пластины, покрытой свинцом, к пластине, покрытой двуокисью свинца. Возникновение тока объясняется следующим образом. С пластины, покрытой свинцом, часть ионов двухвалентного свинца переходит в раствор, вследствие чего пластина заряжается отрицательно. Освобождающиеся у свинцовой пластины электроны переходят к PbO_2 и восстанавливают четырехвалентный свинец в двухвалентный. В результате у той и другой пластины образуются ионы двухвалентного свинца, которые соединяются с находящимися в растворе ионами SO_4'' в нерастворимый сернокислый свинец, и аккумулятор разряжается.

Происходящие при разряде аккумулятора процессы передает следующая схема:

Отрицательный электрод

$$\overset{0}{Pb} - 2e^- + SO_4'' = \overset{+II}{Pb}SO_4$$

Положительный электрод

$$\overset{+IV}{Pb}O_2 + 2e^- + 4H^{\cdot} + SO_4'' = \overset{+II}{Pb}SO_4 + 2H_2O$$

Сложив написанные уравнения, нетрудно убедиться, что происходящая при разрядке аккумулятора реакция обратна той, которая имела место при его зарядке. Поэтому оба процесса могут быть выражены одним уравнением:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \underset{\text{разрядка}}{\overset{\text{зарядка}}{\rightleftharpoons}} Pb + PbO_2 + 4H^{\cdot} + 2SO_4''$$

При разрядке аккумулятора концентрация серной кислоты уменьшается, так как расходуются сульфат-ионы и ионы водорода и образуется вода. Поэтому о степени разряженности аккумулятора можно судить по плотности кислоты, измеряя ее ареометром.

Напряжение свинцового аккумулятора равно 2 *в* и, если аккумулятор работает при нормальной нагрузке, остается все время почти неизменным. Если напряжение начинает падать, аккумулятор следует вновь зарядить.

ПОДГРУППА ТИТАНА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Титан	Ti	47,90	22	2	8	10	2		
Цирконий . . .	Zr	91,22	40	2	8	18	10	2	
Гафний	Hf	178,49	72	2	8	18	32	10	2

228. Общая характеристика элементов подгруппы титана. В состав подгруппы титана входят элементы четвертой группы периодической системы — т и т а н, ц и р к о н и й и г а ф н и й, стоящие в четных рядах больших периодов. К этой же подгруппе раньше относили элемент торий, который в настоящее время причисляется к актинидам. Так как по химическим свойствам торий сходен с элементами подгруппы титана, то мы описываем его вместе с этими элементами.

В отличие от элементов нечетной подгруппы атомы элементов подгруппы титана имеют в наружном слое только два электрона

и не способны присоединять последние. Поэтому соединения, в которых они были бы отрицательно валентны, не известны. В то же время максимальная положительная валентность этих элементов равна четырем, так как, кроме двух внешних электронов, они могут отдавать еще два электрона из недостроенного предыдущего слоя.

В связи с наличием только двух электронов в наружном слое атома металлические свойства элементов подгруппы титана выражены гораздо сильнее, чем те же свойства элементов подгруппы германия, и увеличиваются с возрастанием порядкового номера. Так, например, гидроокись титана $Ti(OH)_4$ амфотерна, у гидроокисей циркония и гафния преобладают основные свойства, а гидроокись тория имеет только основной характер.

В свободном состоянии все четыре элемента представляют собой типичные металлы, похожие на сталь. Все они обладают довольно высокими температурами плавления. Элементы подгруппы титана устойчивы по отношению к воде и воздуху и трудно поддаются действию кислот.

Кроме титана, который довольно легко восстанавливается до низших степеней валентности, остальные элементы описываемой подгруппы в своих соединениях почти всегда четырехвалентны.

229. Титан (Titanium); ат. вес 47,90. Титан очень распространен в природе; составляя 0,61 вес. % земной коры, он стоит впереди таких широко используемых в технике металлов, как медь, свинец и цинк.

Минералы, содержащие титан, находятся в природе повсеместно. Важнейшими из них являются: т и т а н о м а г н е т и т ы $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, и л ь м е н и т $FeTiO_3$, с ф е н $CaTiSiO_5$ и р у т и л TiO_2. В СССР наиболее крупные месторождения титановых руд находятся на Урале.

Несмотря на большую распространенность титана в природе, его до последнего времени относили к редким элементам и он находил лишь весьма ограниченное применение. Однако за последнее время этот элемент стал предметом обширных и обстоятельных исследований в большинстве стран мира.

Такое внимание к титану объясняется тем, что исследование свойств чистого титана, впервые полученного в 1925 г., показало, что в чистом виде этот металл весьма пластичен и легко поддается механической обработке. Он хорошо куется и прокатывается в листы и даже в фольгу. Это, в сочетании с высокой коррозионной устойчивостью и жаропрочностью, делает титан ценнейшим конструкционным материалом для многих областей новой техники, в частности для авиации и ракетостроения.

В результате значительного количества исследований разработан ряд способов получения чистого титана. Из них наибольшее значение имеет способ, заключающийся в переводе титановой руды

в чистую двуокись титана с последующим ее хлорированием в присутствии угля или молотого графита:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO$$

Образовавшийся четыреххлористый титан восстанавливают металлическим магнием или натрием:

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

$$TiCl_4 + 4Na \rightarrow Ti + 4NaCl$$

Металлический титан плавится при 1725 °С; плотность его равна 4,54 *г/см*³. Титан — химически активный элемент, занимающий в ряду напряжений место между бериллием и магнием. Таким образом, он должен был бы очень сильно корродировать. Однако из-за образования на поверхности металла плотной защитной пленки титан обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью, превышающей стойкость нержавеющей стали. Он не окисляется на воздухе, не ржавеет в морской воде и не изменяется в ряде агрессивных химических сред, в частности в разбавленной и концентрированной азотной кислоте и даже в царской водке.

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан является прекрасным материалом для изготовления различной химической аппаратуры и в судостроении. Но главное свойство титана, способствующее все большему применению этого металла в современной технике, — высокая жаростойкость как самого титана, так и его сплавов с алюминием и другими металлами. Эти сплавы обладают большой механической прочностью, не снижающейся при высокой температуре, что делает их незаменимыми в самолето- и ракетостроении.

Титан лишь немного тяжелее алюминия, но в три раза прочнее его. Это открывает широкие перспективы применения титана в различных областях машиностроения. Достаточно указать, что использование деталей из титана и его сплавов в двигателях внутреннего сгорания позволяет снизить массу этих двигателей примерно на 30%.

Широкие возможности применения титана в технике вызвали бурное развитие его производства. В 1948 г. был получен первый промышленный титан в количестве 2,5 *т*, в 1954 г. мировое производство этого металла составило 7000 *т*, а в 1957 г. достигло 30 000 *т*. Такие темпы роста не наблюдались в производстве ни одного из других металлов.

При высокой температуре титан легко соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и другими элементами. На этом основано применение сплавов титана с железом (ферротитана) в качестве добавки к стали. Титан соединяется с находящимися в расплавленной стали азотом и кислородом и этим предотвращает

выделение последних при затвердевании стали, —литье получается однородным и не содержит пустот.

Соединяясь с углеродом, титан образует карбид. Из карбидов титана и вольфрама с добавкой кобальта получают сплавы, по твердости приближающиеся к алмазу.

Двуокись титана TiO_2 получается при накаливании титана на воздухе или в атмосфере кислорода в виде белого тугоплавкого вещества, нерастворимого в воде и разбавленных кислотах. Двуокись титана имеет амфотерный характер, но как основные, так и кислотные свойства выражены у нее очень слабо.

Применяется двуокись титана для приготовления белой масляной краски, обладающей высокой кроющей способностью (титановые белила), а также при изготовлении тугоплавких стекол, глазури, эмали, жароупорной лабораторной посуды.

230. Цирконий (Zirkonium); ат. вес 91,22. Торий (Thorium); ат. вес 232,038. Цирконий является довольно распространенным элементом; содержание его в земной коре составляет 0,025 вес. %. Однако цирконий очень распылен и сколько-нибудь значительные скопления его встречаются редко.

В свободном состоянии цирконий представляет собою твердый блестящий металл плотностью 6,52 *г/см*³, плавящийся при 1852 °С. Долгое время цирконий применялся только в металлургии как добавка к чугуну, повышающая качество литья, а также в виде своих соединений. В 1925 г. был разработан метод получения этого металла в чистом виде (см. стр. 538) и установлено, что чистый цирконий обладает рядом ценных свойств, делающих его весьма перспективным конструкционным материалом. В 1948 г., в связи с разработкой промышленного метода получения этого металла, он перестает быть лабораторной редкостью. К 1960 г. производство металлического циркония, составлявшее в 1948 г. только 1 *т*, достигает уже 1500 *т*.

Высокая температура плавления, достаточная пластичность и большая коррозионная стойкость, сочетающиеся со способностью почти не захватывать тепловые нейтроны, делают цирконий и его сплавы основным конструктивным материалом для изготовления атомных реакторов.

Добавка циркония к меди значительно повышает ее прочность, почти не снижая электропроводность. Сплав на основе магния с добавкой 4—5% цинка и 0,6—0,7% циркония вдвое прочнее чистого магния и не теряет прочности при 200 °С. Качество алюминиевых сплавов также значительно повышается при добавлении к ним циркония. Стали, содержащие цирконий, пригодны для изготовления броневых плит, бронебойных снарядов и т. п.

Двуокись циркония ZrO_2 является отличным огнеупорным материалом вследствие высокой температуры плавления (около 2700 °С), крайне малого коэффициента расширения и стойкости к химиче-

ским воздействиям. Применяется она для изготовления различных огнеупорных изделий, например тиглей. В стекольной промышленности двуокись циркония используется при получении тугоплавких стекол, в керамической — при получении эмалей и глазурей.

Карбид циркония ZrC ввиду его большой твердости применяют в качестве шлифовального материала, а также для замены алмазов при резке стекла.

Торий — радиоактивный элемент, содержащийся в земной коре в количестве 0,001 вес. %. Богатые торием минералы (например, торит $ThSiO_4$) встречаются чрезвычайно редко, поэтому торий относят к редким элементам. Главным источником получения тория служит минерал монацит, содержащий наряду с торием некоторые лантаниды. Наиболее крупные месторождения ториевых руд находятся в Индии.

В свободном состоянии торий — металл плотностью 11,5 *г/см³*, плавящийся при 1830 °С, внешне похожий на платину.

Практическое использование тория связано главным образом с получением атомной энергии.

ПОДГРУППА ВАНАДИЯ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Ванадий	V	50,942	23	2	8	11	2		
Ниобий	Nb	92,906	41	2	8	18	12	1	
Тантал	Ta	180,948	73	2	8	18	32	11	2

231. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия. К подгруппе ванадия относятся три элемента: ванадий, ниобий и тантал, находящиеся в пятой группе периодической системы и стоящие в четных рядах больших периодов. Раньше к этой подгруппе относили также протактиний, причисляемый ныне к актинидам. Имея в наружном слое атома два или один электрон, элементы подгруппы ванадия отличаются от элементов главной подгруппы (азота, фосфора и др.) преобладанием металлических свойств и отсутствием водородных соединений. Но производные высшей валентности элементов обеих подгрупп имеют значительное сходство.

Для ванадия и его аналогов наиболее типичны соединения, в которых они пятивалентны. Их высшие окислы имеют характер ангидридов, образующих соответственно ванадиевую, ниобиевую и танталовую кислоты, которым отвечает ряд солей. Низшие окислы обладают основными свойствами.

В свободном состоянии ванадий, ниобий и тантал представляют собой металлы, очень стойкие к химическим воздействиям и имеющие высокие температуры плавления. Эти элементы, вместе с хромом, молибденом, вольфрамом, рением (см. гл. XXIV) и металлами

платиновой группы — рутением, родием, осмием и иридием (см. гл. XXV), относятся к тугоплавким металлам. Под последними условно понимают металлы, температура плавления которых превышает температуру плавления хрома (1890 °С).

Тугоплавкие металлы в чистом виде и в виде сплавов получили в последнее время исключительное значение в ряде областей новой техники. Из тугоплавких металлов наибольший практический интерес представляют вольфрам, молибден, ниобий и тантал. Их применяют в чистом виде и в виде сплавов как самостоятельные конструкционные материалы.

232. Ванадий (Vanadium); ат. вес 50,942. Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень распылены и не образуют сколько-нибудь значительных скоплений. Поэтому ванадий считается редким элементом, хотя общее содержание его в земной коре оценивается в 0,02 вес.% и несколько превосходит содержание меди. Наиболее богатые месторождения ванадиевых руд находятся в Южной Америке, в Перу.

В СССР главным источником получения ванадия служат железные и полиметаллические руды, содержащие небольшое количество ванадия. Обычно из руд получают или сплав ванадия с железом, так называемый феррованадий, или соли ванадиевой кислоты.

Чистый ванадий — очень твердый легкий металл плотностью 6,11 *г/см*^{3}, плавящийся при температуре около 1900 °С. На воздухе он не окисляется. Ванадий растворяется в плавиковой кислоте и в кислотах, являющихся сильными окислителями (в азотной кислоте и царской водке). Порошкообразный ванадий непосредственно соединяется с хлором, парами брома, азотом и серой.

Чистый ванадий получают восстановлением пятиокиси ванадия V_2O_5 магнием или кальцием, а также термической диссоциацией иодида ванадия VJ_2 на вольфрамовой проволоке.

Главная область применения металлического ванадия — производство стали. Сталь, содержащая всего 0,1—0,3% ванадия, отличается большой прочностью, упругостью, сопротивлением разрыву и нечувствительностью к толчкам и ударам, что особенно важно, например, для автомобильных осей, которые все время подвергаются сотрясению. Металлический ванадий успешно применяется также в атомной энергетике.

Ванадий образует четыре окисла: VO, V_2O_3, VO_2 и V_2O_5. Высший окисел ванадия — ванадиевый ангидрид V_2O_5 — обладает ясно выраженным кислотным характером; двуокись ванадия VO_2 амфотерна; оба низших окисла проявляют только основные свойства. Наибольшее значение имеет ванадиевый ангидрид и его производные.

Ванадиевый ангидрид — вещество оранжевого цвета, легко растворимое в щелочах с образованием солей *метаванадиевой кислоты* HVO_3. Соли последней называются ванадатами.

Ванадиевый ангидрид и ванадаты применяются в химической промышленности в качестве катализаторов при контактном способе получения серной кислоты вместо более дорогой платины. Соединения ванадия используются также в стекольной промышленности, в медицине и в фотографии.

233. **Ниобий (Niobium); ат. вес 92,906. Тантал (Tantalum); ат. вес 180,948.** По распространенности в природе ниобий и тантал значительно уступают ванадию; ниобия в земной коре содержится 0,000032, а тантала 0,000024 вес.%. Оба элемента во многих отношениях сходны с ванадием. В свободном состоянии они представляют собой тугоплавкие металлы, твердые, но не хрупкие, очень хорошо поддающиеся механической обработке. Плотность ниобия 8,55 *г/см*^{3}, тантала — 16,6 *г/см*^{3}; температура плавления, соответственно, 2500 °С и 2850 °С.

По исключительной антикоррозионной стойкости ниобий и тантал подобны благородным металлам, причем в некоторых случаях они превосходят платину. Большая стойкость ниобия и тантала к химическим реагентам делает эти металлы особенно пригодными для изготовления различных ответственных частей химической аппаратуры.

Ниобий применяется как добавка к стали, резко улучшающая механические качества последней и ее сопротивляемость коррозии. Стали, содержащие от 1 до 4% ниобия, отличаются высокой жаропрочностью и используются как материал для изготовления котлов высокого давления. Сталь с добавкой ниобия является превосходным материалом для электросварки стальных конструкций. Применение такой стали обеспечивает необычайную прочность сварных швов.

Тантал используют в хирургии для скрепления костей при переломах. Преимущество его перед другими, ранее применявшимися для той же цели материалами заключается в том, что при соприкосновении с живой тканью он совершенно не раздражает ее и, таким образом, не вредит жизнедеятельности организма.

Особенное значение ниобий и тантал, а также их сплавы получили за последние годы в ракетной технике и в авиации сверхзвуковых скоростей. Эти материалы обладают достаточной длительной прочностью при температурах выше 1100 °С, в то время как жаропрочные стали и сплавы на основе никеля и кобальта можно использовать только при температурах порядка 650—870 °С.

Ниобий применяют также в атомных реакторах в качестве материала для оболочек тепловыделяющих элементов.

В связи с непрерывно растущей потребностью в ниобии и тантале эти металлы, относившиеся еще недавно к редким элементам, получают в настоящее время в значительных количествах.

Карбиды ниобия и тантала отличаются исключительной твердостью и применяются в металлообрабатывающей промышленности для изготовления различного режущего инструмента.

ГЛАВА XXIV

МЕТАЛЛЫ ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

К металлам шестой группы относятся элементы подгруппы хрома, а к металлам седьмой группы — элементы подгруппы марганца.

ПОДГРУППА ХРОМА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Хром	Cr	51,996	24	2	8	13	1		
Молибден	Mo	95,94	42	2	8	18	13	1	
Вольфрам . . .	W	183,85	74	2	8	18	32	12	2

234. Общая характеристика элементов подгруппы хрома. Из элементов шестой группы периодической системы к металлам относятся хром, молибден и вольфрам, стоящие в четных рядах больших периодов и образующие побочную подгруппу шестой группы, или подгруппу хрома. К этой же подгруппе раньше относили элемент уран, который в настоящее время причисляется к актинидам. Так как химические свойства урана сходны со свойствами остальных элементов подгруппы хрома, то мы рассмотрим его вместе с этими элементами.

Наружный слой атомов элементов подгруппы хрома содержит один или два электрона, что обусловливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем их максимальная положительная валентность равна шести, так как, помимо наружных электронов, в образовании связей может участвовать еще соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

Хром и его аналоги не образуют водородистых соединений. Наиболее типичны для них производные высшей валентности, во многом сходные с соответствующими соединениями серы.

Элементы подгруппы хрома имеют большое значение в технике. Ранее их использовали главным образом как добавку к стали с целью придания ей необходимой твердости, вязкости и коррозионной стойкости. Теперь их применяют также в чистом виде и в виде сплавов как самостоятельные конструкционные материалы.

235. Хром (Chromium); ат. вес 51,996. Хром содержится в земной коре в количестве 0,03 вес. %. В природе он встречается главным образом в виде хромистого железняка $FeO \cdot Cr_2O_3$, богатые месторождения которого имеются в Казахстане и на Урале. Вне пределов СССР наиболее крупные месторождения высокосортных хромовых руд находятся в Южно-Африканской Республике, Турции, Южной Родезии, на Филиппинах и в Югославии. Добыча хромовой руды только в капиталистических странах составляет в настоящее время около 3 млн. *т* или, в пересчете на металлический хром, около 1,4 млн. *т*.

При восстановлении хромистого железняка углем в электрических или регенеративных печах получается сплав хрома с железом — феррохром, который непосредственно используется в металлургической промышленности при производстве хромистых сталей. Для получения чистого хрома сначала приготовляют окись хрома, а затем ее восстанавливают алюминотермическим способом.

Хром представляет собой твердый белый блестящий металл, плавящийся при 1875 °С; плотность его 7,16 *г/см*^{3}. При обыкновенной температуре хром стоек к воде и воздуху. Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. Но в холодной азотной кислоте хром, подобно алюминию, нерастворим и после обработки азотной кислотой становится пассивным.

Металлический хром применяется главным образом в сталелитейной промышленности. Стали, содержащие 1—2% хрома, обладают большой твердостью и прочностью и служат для изготовления инструментов, ружейных и орудийных стволов, броневых плит и различных машинных частей. Так называемая «нержавеющая сталь» содержит около 12% хрома.

Широкое распространение, особенно в инструментальной и автомобильной промышленности, получило хромирование, т. е. покрытие хромом других металлов для предохранения их от коррозии. Так как хром обладает относительно высокой твердостью, то покрытые им изделия хорошо сопротивляются износу. Хромирование осуществляется электролитическим путем, позволяющим получить твердый, плотно пристающий, блестящий слой металла.

Хром образует три окисла: *закись хрома* CrO, имеющую основной характер, *окись хрома* Cr_2O_3, проявляющую амфотерные свойства, и *хромовый ангидрид* CrO_3 — настоящий кислотный окисел. Соответственно этим трем окислам известны и три ряда соединений хрома.

Соединения двухвалентного хрома. При растворении хрома в соляной кислоте получается раствор синего цвета, содержащий соль двухвалентного хрома — *хлористый хром* $CrCl_2$. Если к этому раствору прилить щелочи, то выпадает желтый осадок — *гидроокись двухвалентного хрома* $Cr(OH)_2$. Растворяя осадок в серной кислоте, можно получить сернокислый хром $CrSO_4$. Соединения двухвалентного хрома очень мало стойки и быстро окисляются кислородом воздуха в соединения трехвалентного хрома.

Соединения трехвалентного хрома. *Окись хрома* Cr_2O_3 представляет собой тугоплавкое вещество зеленого цвета, широко применяемое под названием зеленого крона для приготовления клеевой и масляной красок. При сплавлении с силикатами окись хрома окрашивает их в зеленый цвет и поэтому служит также для окраски стекла и фарфора.

Гидроокись трехвалентного хрома $Cr(OH)_3$ выпадает в виде синевато-серого осадка при действии щелочей на соли трехвалентного хрома:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = \downarrow Cr(OH)_3$$

Подобно гидроокисям алюминия, цинка и др., она имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах с образованием солей трехвалентного хрома, а в щелочах — с образованием изумрудно-зеленых растворов хромитов — солей *хромистой кислоты* $HCrO_2$:

$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$$

Однако в таких растворах хром содержится, вероятно, не в виде ионов CrO_2', а в виде комплексных анионов $[Cr(OH)_4]'$, образующихся по реакции

$$Cr(OH)_3 + OH' = [Cr(OH)_4]'$$

или

$$Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$$

Комплексные соли такого строения получены в кристаллическом виде. Хромиты же, полученные сухим путем (например, сплавлением окиси хрома Cr_2O_3 с окислами других металлов) и известные главным образом для двухвалентных металлов, имеют состав, отвечающий формуле $Me(CrO_2)_2$. К ним относится и природный хромистый железняк $Fe(CrO_2)_2$.

Из солей трехвалентного хрома самой распространенной является двойная соль хрома и калия — *хромовые квасцы* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, образующая сине-фиолетовые кристаллы, изоморфные с кристаллами алюминиевых квасцов. Обычно ее получают путем восстановления бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ сернистым ангидридом (см. стр. 635). Хромовые квасцы применяются в кожевенной промышленности для дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли трехвалентного хрома очень похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизованы и легко переходят в различные основные соли. Со слабыми кислотами трехвалентный хром, подобно алюминию, совсем не образует солей.

Растворы солей трехвалентного хрома обладают одним очень интересным свойством: обычно они имеют сине-фиолетовый цвет, но при нагревании становятся зелеными, а спустя некоторое время после охлаждения снова приобре-

тают прежнюю окраску. Это изменение окраски объясняется образованием изомерных гидратов солей, представляющих собой, согласно теории Вернера, комплексные соединения, в которых все или часть молекул воды координационно связаны во внутренней сфере. В некоторых случаях такие гидраты удалось выделить в твердом виде. Так, например, кристаллогидрат *хлорного хрома* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ известен в трех изомерных формах: в виде сине-фиолетовых, темно-зеленых и светло-зеленых кристаллов совершенно одинакового состава. Вопрос о характере изомерии гидратов хлорного хрома решается на основании различного отношения их свежеприготовленных растворов к азотнокислому серебру. При действии последнего из раствора сине-фиолетового гидрата осаждается весь содержащийся в нем хлор, из раствора темно-зеленого гидрата — $^2/_3$ хлора и из раствора светло-зеленого гидрата — только $^1/_3$ хлора. Принимая во внимание эти данные, а также координационное число хрома, равное шести, рассматриваемым кристаллогидратам приписывают следующее строение:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
сине-фиолетовый	**темно-зеленый**	**светло-зеленый**

Таким образом, изомерия гидратов хлорного хрома обусловлена различным распределением одних и тех же групп (H_2O и Cl') между внутренней и внешней сферами.

Соединения шестивалентного хрома. Главными соединениями шестивалентного хрома являются: *хромовый ангидрид* CrO_3 и соли отвечающих ему кислот — *хромовой* H_2CrO_4 и *двухромовой* $H_2Cr_2O_7$. Обе кислоты существуют только в водном растворе и при попытках выделить их из раствора сейчас же распадаются на хромовый ангидрид и воду; но соли их достаточно стойки. Соли хромовой кислоты называются хроматами, а двухромовой — бихроматами.

Растворимые в воде хроматы щелочных металлов получаются путем окисления соединений трехвалентного хрома в присутствии щелочи. Так, например, при действии брома на раствор хромита калия образуется хромат калия по уравнению

$$2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 4H_2O$$

или

$$2K[Cr(OH)_4] + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+III}{Cr} - 3e^- = \overset{+VI}{Cr} \\ 3 & Br_2 + 2e^- = 2Br^- \end{array}$$

О происходящем окислении можно судить по тому, что изумрудно-зеленая окраска раствора хромита переходит в ярко-желтую, свойственную ионам CrO_4''.

Хроматы могут быть получены также сухим путем — сплавлением окиси хрома Cr_2O_3 со щелочью в присутствии какого-нибудь окислителя, например бертолетовой соли:

$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O$$

Для получения хроматов обычно исходят из природного хромистого железняка $Fe(CrO_2)_2$; прокаливая его с содой в присутствии кислорода воздуха, получают сплав, содержащий хромат натрия:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

$$\begin{array}{c|l} 4 & \left\{ \begin{array}{l} \overset{+II}{Fe} - e^- = \overset{+III}{Fe} \\ 2\overset{+III}{Cr} - 6e^- = 2\overset{+VI}{Cr} \end{array} \right. \\ 7 & \quad O_2 + 4e^- = 2\overset{-II}{O} \end{array}$$

Хромат натрия извлекают из сплава, обрабатывая его водой.

Таким же путем, заменив соду поташом, можно получить хромат калия K_2CrO_4.

Почти все хроматы имеют желтую окраску. Некоторые из них применяются в качестве красок. Например, нерастворимый в воде *хромат свинца* $PbCrO_4$, под названием — ж е л т ы й к р о н, служит для приготовления желтой масляной краски.

При подкислении раствора какого-нибудь хромата, например хромата калия K_2CrO_4, чисто-желтая окраска раствора сменяется на оранжевую вследствие перехода ионов CrO_4'' в ионы Cr_2O_7''. Из полученного раствора может быть выделена соль двухромовой кислоты — бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ — в виде оранжево-красных кристаллов. Реакция превращения хромата в бихромат выражается уравнением

$$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O$$

Реакция обратима. Это значит, что при растворении бихромата в воде всегда образуется некоторое, хотя и незначительное, количество ионов $H^{\cdot}$ и CrO_4''; поэтому раствор бихромата имеет кислую реакцию. Если к раствору бихромата прибавлять щелочь, то гидроксильные ионы будут связывать находящиеся в растворе ионы водорода, равновесие смещается влево и в результате бихромат снова превращается в хромат. Таким образом, в присутствии избытка гидроксильных ионов в растворе практически существуют только ионы CrO_4'', т. е. хромат, а при избытке водородных ионов — бихромат.

Хроматы и бихроматы обладают сильными окислительными свойствами. Поэтому ими постоянно пользуются в химической практике для окисления различных веществ. Окисление производится в кислом растворе. Являющиеся окислителями ионы Cr_2O_7'', содержащие шестивалентный хром, присоединяя электроны, переходят в ионы трехвалентного хрома. Окисление обычно сопровождается резким изменением окраски (растворы бихроматов окрашены в оранжевый цвет, а соли трехвалентного хрома — в зеленый или зеленовато-фиолетовый).

Приведем несколько примеров окислительно-восстановительных реакций, протекающих при участии бихроматов.

1. При пропускании сероводорода через подкисленный серной кислотой раствор бихромата оранжевая окраска раствора переходит в зеленую и одновременно жидкость становится мутной вследствие выделения серы:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & 2\overset{+VI}{Cr} + 6e^- = 2\overset{+III}{Cr} \\ 3 & \overset{-II}{S} - 2e^- = \overset{0}{S} \end{array}$$

2. При действии концентрированной соляной кислоты на бихромат калия выделяется хлор и получается зеленый раствор, содержащий соль трехвалентного хрома:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$$

3. Если пропускать сернистый ангидрид через концентрированный раствор бихромата калия, содержащий достаточное количество серной кислоты, то образуются эквимолекулярные количества сульфатов калия и трехвалентного хрома:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

При выпаривании раствора из него выделяются хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Этой реакцией пользуются для получения хромовых квасцов в промышленности.

Наиболее важными из бихроматов являются: *бихромат калия* $K_2Cr_2O_7$, образующий крупные оранжево-красные кристаллы, и *бихромат натрия* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, кристаллизующийся с двумя молекулами воды. Обе соли, известные также под названием х р о м п и к о в, широко применяются в качестве окислителей при производстве многих органических соединений, в кожевенной промышленности при дублении кож, в спичечной и текстильной промышленности и др. Смесь концентрированной серной кислоты с водным раствором бихромата калия или натрия под названием «хромовой смеси» часто применяется для энергичного окисления.

Все соли хромовых кислот ядовиты.

Хромовый ангидрид CrO_3 выпадает в виде темно-красных игольчатых кристаллов при действии концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор бихромата калия или натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = \downarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Хромовый ангидрид принадлежит к числу наиболее сильных окислителей. Некоторые органические вещества, например спирт, даже воспламеняются при соприкосновении с ним. Производя окисление, сам хромовый ангидрид превращается в окись хрома Cr_2O_3.

Хромовый ангидрид легко растворяется в воде с образованием хромовой и двухромовой кислот.

236. Молибден (Molibdenium); ат. вес 95,94. Главным природным соединением молибдена является молибденит, или молибденовый блеск MoS_2, — минерал, очень похожий по внешнему виду на графит и долгое время считавшийся таковым. В 1778 г. Шееле показал, что при обработке молибденового блеска азотной кислотой получается белый остаток, обладающий свойствами кислоты. Шееле назвал его молибденовой кислотой и сделал совершенно правильное заключение, что сам минерал представляет собой сульфид нового элемента. Пять лет спустя этот элемент был получен в свободном состоянии путем прокаливания молибденовой кислоты с древесным углем.

Общее содержание молибдена в земной коре составляет 0,001 вес. %. Наиболее крупные месторождения молибденовых руд находятся в США в штате Колорадо. Залежи этих руд имеются и в СССР, Чили, Мексике, Норвегии и Марокко. Большие запасы молибдена содержатся в сульфидных медных рудах. Выплавка молибдена только в капиталистических странах составляет в год около 2 тыс. *т*.

Для получения металлического молибдена из молибденового блеска последний переводят обжиганием в молибденовый ангидрид, из которого металл восстанавливают водородом или алюминотермическим путем. При восстановлении водородом молибден получается в виде порошка, так как его температура плавления очень высока. Полученный порошок прессуют в палочки, а затем нагревают сильным переменным током почти до начала плавления и подвергают спекшуюся массу ковке или прокатке при высокой температуре.

Метод получения компактного металла прессованием металлического порошка с последующим нагреванием полученного изделия до температуры, недостаточной для полного расплавления металла, но достаточной для его спекания, носит название порошковой металлургии или металлокерамики. Порошковая металлургия является прогрессивным методом изготовления различных изделий из металлов, особенно из тугоплавких (вольфрам, молибден и др.).

Если прессованию с последующим нагреванием подвергать смесь металлического порошка с каким-либо неметаллическим компонентом (различные тугоплавкие окислы, карбиды, бориды и др.), то получаются так называемые керметы (керамикометаллические материалы), сочетающие в себе тугоплавкость, твердость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью, термостойкостью и другими свойствами металлов.

В качестве металлической составляющей керметов используют главным образом металлы подгруппы хрома (хром, молибден и вольфрам) и металлы подгруппы железа (железо, никель и кобальт).

При помощи методов порошковой металлургии получают проволоку из вольфрама и молибдена, твердые сплавы на основе карбидов вольфрама и титана и т. п.

Молибден — серебристо-белый металл плотностью 10,23 *г/см*^{3}, плавящийся при 2625 °С. При обыкновенной температуре он не изменяется на воздухе, но при накаливании окисляется в белый молибденовый ангидрид MoO_3. Соляная кислота и разбавленная серная кислота не действуют на молибден; он растворяется только в азотной кислоте или горячей концентрированной серной кислоте.

Около 90% всего добываемого молибдена расходуется на производство различных специальных сортов стали. Введение молибдена в сталь увеличивает ее упругость, делает сталь более прочной, жароупорной, придает ей антикоррозионные свойства. Молибденовые стали используют в авиа- и автостроении, а также для изготовления ружейных и орудийных стволов, броневых плит и т. п.

Из сплава молибдена с танталом изготовляют лабораторную посуду (тигли, чашки), применяемую в химических лабораториях вместо платиновой. Чистый молибден находит значительное использование в электротехнической промышленности.

В своих соединениях молибден бывает шести-, пяти-, четырех-, трех- и двухвалентен. Наиболее стойкими являются соединения шестивалентного молибдена. Важнейшие из них соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 — м о л и б д а т ы, часто имеющие очень сложный состав.

Молибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ применяется в анализе для открытия и количественного определения фосфорной кислоты, с которой он образует характерный желтый осадок состава $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$. Последний представляет собою аммонийную соль г е т е р о п о л и к и с л о т ы — комплексного соединения, являющегося продуктом присоединения к молекуле кислородной кислоты нескольких других кислотообразующих окислов.

При восстановлении кислого раствора молибденовой кислоты цинком получается темно-синяя жидкость — коллоидный раствор так называемой м о л и б д е н о в о й с и н и, состав которой выражается формулой Mo_8O_{14} (смесь различных окислов молибдена). Молибденовая синь легко адсорбируется растительными и животными волокнами и применяется для окрашивания перьев, волос, меха, шелка и т. п.

237. Вольфрам (Wolfram); ат. вес 183,85. Природные соединения вольфрама в большинстве случаев представляют собой соли вольфрамовой кислоты H_2WO_4. Самая важная вольфрамовая руда — в о л ь ф р а м и т — состоит из железной и марганцовой солей вольфрамовой кислоты, образующих изоморфную смесь $(Fe, Mn)WO_4$. Часто встречается также минерал ш е е л и т $CaWO_4$.

По распространенности в земной коре (0,007 вес. %) вольфрам уступает хрому, но несколько превосходит молибден. Крупные месторождения вольфрама находятся в Китае, Бирме, США, Боливии, Малайской федерации и в Португалии. Ежегодное производство вольфрама в капиталистических странах составляет 2—3 тыс. *т*.

Для выделения вольфрама из вольфрамита последний сплавляют в присутствии воздуха с содой. Вольфрам переходит в натриевую соль вольфрамовой кислоты Na_2WO_4, которая извлекается из полученного сплава водой, а железо и марганец превращаются в нерастворимые в воде соединения Fe_2O_3 и Mn_3O_4 (ср. получение хроматов из хромистого железняка).

Из водного раствора действием соляной кислоты выделяют свободную вольфрамовую кислоту в виде аморфного желтого осадка:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = \downarrow H_2WO_4 + 2NaCl$$

При прокаливании вольфрамовая кислота переходит в вольфрамовый ангидрид WO_3. Восстанавливая его углем или водородом, получают порошок металлического вольфрама, подвергаемый в дальнейшем для получения сплошной массы металла такой же обработке, как и порошок молибдена.

Металлический вольфрам представляет собой тяжелый белый металл плотностью 19,3 *г/см*³. Его температура плавления (3380 °С) выше, чем температура плавления всех других металлов. Вольфрам можно сваривать и вытягивать в тонкие нити диаметром до 0,2 *мм*.

На воздухе вольфрам окисляется только при температуре красного каления. Он очень стоек по отношению к кислотам, даже к царской водке, но растворяется в смеси азотной и фтористоводородной кислот.

Бóльшая часть добываемого вольфрама расходуется в металлургии для приготовления специальных сталей и сплавов. Быстрорежущая инструментальная сталь содержит до 18—22% вольфрама и обладает способностью самозакаливаться. Такая сталь не теряет своей твердости даже при нагревании докрасна. Поэтому применение резцов, сделанных из вольфрамовой стали, позволяет значительно увеличить скорости резания металлов.

Другая отрасль промышленности, широко использующая вольфрам, — это производство электрических ламп накаливания, где вольфрам является незаменимым ввиду его высокой температуры плавления. Как известно, количество света, испускаемого накаленным телом, зависит от температуры накала. Чем выше температура, тем большее относительное количество тепловой или электрической энергии превращается в световую. Угольные нити, применявшиеся в первых электрических лампах, нельзя было накаливать выше температуры, при которой испускается желтый свет, так как уголь начинал испаряться; вольфрам же практически не испаряется даже при температуре белого каления.

Соединения вольфрама очень похожи на соединения молибдена. Из них наиболее важны вольфрамовая кислота H_2WO_4 и ее соли, называемые в о л ь ф р а м а т а м и. Некоторые вольфраматы применяются в качестве художественных красок.

Карбиды вольфрама, WC и W_2C, представляют собой вещества, по твердости почти не уступающие алмазу. Из смеси карбидов вольфрама с 10—15% порошкообразного металлического кобальта ме-

тодами металлокерамики (см. стр. 636) получают сплавы исключительной твердости, широко применяемые в буровой технике, для изготовления режущего инструмента и для других целей. Использование металлокерамических сплавов на основе карбидов вольфрама, например сплава победит, в металлообрабатывающей промышленности позволяет значительно увеличить производительность станков.

238. Уран (Uranium); ат. вес 238,03. Уран распространен в природе меньше, чем металлы подгруппы хрома; его содержание в земной коре равняется 0,0004 вес. %. Важнейшая урановая руда — смоляная обманка — представляет собой минерал очень сложного состава, содержащий около 80% окисла U_3O_8. Богатые месторождения этой руды находятся в Центральной Африке. Запасы урановых руд имеются также в Канаде, США, Норвегии, Австралии и других странах.

До второй мировой войны уран добывался в весьма ограниченном количестве — за 40 лет двадцатого века общая добыча этого металла составила около 7500 *т*. В настоящее время в связи с тем, что уран является главным источником получения атомной энергии, добыча его резко возросла. Так, например, только за один год (1957) в США, Южно-Африканской Республике и Конго было добыто более 20 тыс. *т* урановой руды (в пересчете на чистую окись урана).

Уран — белый металл плотностью 18,3 *г/см*^{3}, плавящийся при 1133 °С. В отличие от молибдена и вольфрама уран очень активен: уже при слабом нагревании он загорается на воздухе, легко соединяется с галогенами и серой, вытесняет водород из разбавленных кислот с образованием солей, в которых играет роль четырехвалентного металла, а в очень мелко раздробленном виде вытесняет водород даже из теплой воды.

Уран образует довольно большое число соединений. Наиболее характерными из них являются соединения шестивалентного урана.

Трехокись урана, или *урановый ангидрид*, UO_3 получается в виде оранжевого порошка при разложении некоторых более сложных соединений урана. Имеет характер амфотерного окисла, образующего соли и с кислотами и с основаниями. При растворении трехокиси урана в кислотах образуются соли, в которых роль металла играет положительный двухзарядный ион UO_2^{++}, называемый уранилом (например, UO_2Cl_2).

Соли уранила обычно окрашены в желтовато-зеленый цвет и легко растворимы в воде. *Нитрат уранила* $UO_2(NO_3)_2$ применяется в фотографии.

При действии щелочей на растворы ураниловых солей получаются соли *урановой кислоты* H_2UO_4 — уранаты и диуранаты, например уранат натрия Na_2UO_4 и диуранат натрия $Na_2U_2O_7$. Многие другие уранаты получают путем нагревания трехокиси

урана с различными основными окислами. Диуранат натрия применяется для окраски фарфора, а также для получения уранового стекла, флуоресцирующего желтовато-зеленым светом.

При прокаливании на воздухе как самого урана, так и его соединений всегда образуется смешанный окисел U_3O_8 (или $UO_2 \cdot 2UO_3$), наиболее стойкий из всех окислов урана.

ПОДГРУППА МАРГАНЦА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Марганец	Mn	54,9381	25	2	8	13	2		
Технеций	Tc	[99]	43	2	8	18	13	2	
Рений	Re	186,2	75	2	8	18	32	13	2

239. Общая характеристика элементов подгруппы марганца. В состав этой побочной подгруппы седьмой группы входят элементы четных рядов больших периодов: марганец, технеций и рений. Отношение между ними и элементами главной подгруппы седьмой группы — галогенами приблизительно такое же, как и между элементами главной и побочной подгрупп шестой группы. Имея в наружном слое атома всего два электрона, марганец и его аналоги не способны присоединять электроны и, в отличие от галогенов, водородистых соединений не образуют. Однако высшие кислородные соединения этих элементов до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов, так как в образовании связей с кислородом у них, как и у галогенов, могут участвовать семь электронов. Поэтому их высшая положительная валентность равна семи.

Из элементов подгруппы марганца наибольшее практическое значение имеет сам марганец. Рений, открытый в 1925 г., является очень редким элементом, однако благодаря ряду ценных свойств успел уже найти некоторое применение. Технеций в природе не встречается. Он был получен в 1937 г. искусственно, бомбардировкой ядер молибдена ядрами тяжелого изотопа водорода — дейтронами, ускоренными на циклотроне. Технеций был первым элементом, полученным искусственным, «техническим» путем, что и послужило основанием для его названия. Основным источником получения технеция являются продукты, образующиеся в результате работы ядерного реактора.

240. Марганец (Manganum); ат. вес 54,9381. Марганец принадлежит к довольно распространенным элементам, составляя 0,1 вес. % земной коры. Из соединений, содержащих марганец, наиболее часто встречается минерал пиролюзит, представляющий

собой двуокись марганца MnO_2. Большое значение имеют также минералы гаусманит Mn_3O_4 и браунит Mn_2O_3. Месторождения марганцовых руд с высоким содержанием марганца имеются в Южно-Африканской Республике, Индии и Бразилии.

Добыча марганцовой руды (в пересчете на металлический марганец) составляет только в капиталистических странах около 2,5 млн. *т*. СССР располагает особенно большими запасами марганца. Богатейшие залежи пиролюзита находятся у нас в Закавказье (Чиатурское месторождение) и на Украине в районе Никополя; значительные запасы марганцовых руд выявлены также на Урале и в Западной Сибири. По запасам руд с высоким содержанием марганца СССР стоит на первом месте в мире.

Металлический марганец получается восстановлением его окислов алюминием. Он представляет собой твердый блестящий металл плотностью 7,2 *г/см*^{3}, по внешнему виду похожий на железо, плавящийся при 1244 °С. На воздухе марганец покрывается тонкой пленкой окислов. В ряду напряжений марганец находится между алюминием и цинком; он легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода и образованием ионов двухвалентного марганца.

Марганец применяется главным образом в металлургической промышленности. Прибавка марганца к чугуну при переработке его на сталь способствует удалению из чугуна содержащейся в нем серы, которая при этом переходит в шлак; в отсутствие марганца сера остается в стали и сильно понижает ее механические качества. При выплавке стали пользуются не чистым марганцем, а его сплавами с железом — зеркальным чугуном и ферромарганцем. Зеркальный чугун получается путем восстановления углем смеси железных и марганцовых руд в доменной печи и содержит 10—25% марганца, а ферромарганец, содержащий до 80% марганца, готовится из пиролюзита и железных руд в электрических печах. Сталь, содержащая 12—15% марганца, отличается очень большой твердостью и высоким сопротивлением к ударам и изнашиванию; ее применяют для изготовления дробильных машин, железнодорожных рельсов и т. п. В технике широко применяются также легированные стали, к которым, кроме марганца, в качестве присадки добавлены хром и ванадий *. В электротехнике большое значение имеет сплав манганин (83% меди, 13% марганца и 4% никеля); из манганиновой проволоки делают катушки сопротивлений, так как ее электропроводность почти не изменяется с температурой.

---

* Легированной называется сталь, к которой для улучшения ее механических свойств (твердость, упругость, жаростойкость и др.) добавлено значительное количество другого металла или других металлов. Если количество добавленных металлов в сумме не превышает 3%, то такую сталь называют низколегированной.

Марганец образует пять простых окислов: MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7 и смешанный окисел Mn_3O_4 (или $MnO \cdot Mn_2O_3$). Первые два окисла имеют основной характер, двуокись марганца MnO_2 амфотерна, а высшие окислы MnO_3 и Mn_2O_7 являются ангидридами кислот. Таким образом, и здесь наблюдается такое же изменение характера окислов с увеличением валентности, как и в подгруппе хрома.

В практическом отношении наиболее важны производные двухвалентного марганца, двуокись марганца и соли марганцовой кислоты — перманганаты, в которых марганец семивалентен.

Соединения двухвалентного марганца. Соли двухвалентного марганца получаются при растворении марганца в разбавленных кислотах или при действии кислот на различные природные соединения марганца. Так, например, из раствора, остающегося после получения хлора действием соляной кислоты на двуокись марганца, выкристаллизовывается *хлористый марганец* $MnCl_2$ в виде бледно-розовых кристаллов. В твердом виде соли двухвалентного марганца обычно розового цвета; растворы же их почти бесцветны.

При действии щелочей на растворы солей двухвалентного марганца выпадает белый осадок — *гидроокись двухвалентного марганца* $Mn(OH)_2$. Осадок легко растворяется в кислотах, но нерастворим в щелочах, так как гидроокись двухвалентного марганца обладает только основными свойствами. На воздухе осадок быстро темнеет, окисляясь в бурую гидроокись четырехвалентного марганца $Mn(OH)_4$.

Закись марганца MnO получается в виде зеленого порошка при восстановлении окислов марганца водородом.

Соединения четырехвалентного марганца. Наиболее стойким соединением марганца является *двуокись марганца* MnO_2; она легко образуется как при окислении низших соединений марганца, так и при восстановлении его высших соединений. По своему характеру двуокись марганца является амфотерным окислом. Однако и кислотные и основные свойства выражены у нее очень слабо.

Двуокись марганца — довольно энергичный окислитель. В качестве окислителя ее применяют при получении хлора из соляной кислоты, в сухих гальванических элементах и т. д. Соли четырехвалентного марганца, например $MnCl_4$ и $Mn(SO_4)_2$, весьма нестойки.

Соединения шести- и семивалентного марганца. При сплавлении двуокиси марганца с поташом и селитрой (окислитель) получается зеленый сплав, растворяющийся в воде с образованием красивого зеленого раствора. Из этого раствора можно выделить темно-зеленые кристаллы *манганата калия* K_2MnO_4 — соли, очень нестойкой даже в растворе *марганцовистой кислоты* H_2MnO_4.

Реакция образования манганата калия может быть выражена уравнением

$$\overset{+IV}{Mn}O_2 + K_2CO_3 + K\overset{+V}{N}O_3 = K_2\overset{+VI}{Mn}O_4 + K\overset{+III}{N}O_2 + CO_2$$

Если оставить зеленый раствор манганата стоять на воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переходя из зеленой в синюю и, наконец, в фиолетовую. Изменение окраски объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в перманганаты — соли марганцовой кислоты $HMnO_4$, с одновременным образованием двуокиси марганца.

Реакция выражается уравнением

$$\underset{\text{манганат}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\text{перманганат}}{2KMnO_4} + MnO_2 + 4KOH$$

или в ионной форме:

$$3MnO_4'' + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4' + MnO_2 + 4OH'$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+VI}{Mn} - e^- = \overset{+VII}{Mn} \\ 1 & \overset{+VI}{Mn} + 2e^- = \overset{+IV}{Mn} \end{array}$$

При этой реакции один ион MnO_4'' окисляет два других таких же иона в ионы MnO_4', а сам восстанавливается, образуя двуокись марганца MnO_2.

Процесс превращения манганата в перманганат является обратимым. Поэтому в присутствии избытка гидроксильных ионов зеленый раствор манганата долгое время может сохраняться без изменения. Если же прибавить кислоты, связывающей гидроксильные ионы, зеленая окраска почти мгновенно сменяется на малиновую.

При действии сильных окислителей, например хлора, на раствор манганата весь марганец из шестивалентного переходит в семивалентный, и таким образом, манганат полностью превращается в перманганат — соль марганцовой кислоты:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Перманганат калия $KMnO_4$ — практически наиболее важная соль марганцовой кислоты. Кристаллизуется он в красивых темно-фиолетовых, почти черных призмах, умеренно растворимых в воде. Растворы перманганата калия имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, свойственный ионам MnO_4'. Как и все соединения семивалентного марганца, перманганат калия обладает сильными окислительными свойствами. Он легко окисляет многие органические вещества, соли двухвалентного железа превращает в соли трехвалентного железа, сернистую кислоту окисляет в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т. д.

При окислении перманганатом калия семивалентный марганец восстанавливается или до четырехвалентного, и тогда продуктом восстановления является двуокись марганца, или до двухвалентного, образующего соли закиси марганца. Характер окисления

зависит от того, в какой среде оно протекает. В кислой среде семивалентный марганец восстанавливается до двухвалентного, в нейтральной или щелочной — до четырехвалетного. Оба случая можно наглядно иллюстрировать реакциями взаимодействия перманганата калия с растворимыми солями сернистой кислоты в кислом и в нейтральном растворах.

Если к подкисленному серной кислотой красно-фиолетовому раствору перманганата калия прибавить сульфита калия K_2SO_3, то жидкость становится почти бесцветной, так как образующаяся соль двухвалентного марганца имеет бледно-розовую окраску. Реакция выражается уравнением

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

или в ионной форме:

$$2MnO_4' + 5SO_3'' + 6H^{\cdot} = 2Mn^{\cdot\cdot} + 5SO_4'' + 2H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+VII}{Mn} + 5e^- = \overset{+II}{Mn} \\ 5 & \overset{+IV}{S} - 2e^- = \overset{+VI}{S} \end{array}$$

При действии сульфита калия на нейтральный раствор перманганата калия тоже происходит обесцвечивание раствора, но, кроме того, выпадает бурый осадок двуокиси марганца и жидкость становится щелочной:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = \downarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

или в ионной форме

$$2MnO_4' + 3SO_3'' + H_2O = \downarrow 2MnO_2 + 3SO_4'' + 2OH'$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+VII}{Mn} + 3e^- = \overset{+IV}{Mn} \\ 3 & \overset{+IV}{S} - 2e^- = \overset{+VI}{S} \end{array}$$

В щелочном растворе реакция обычно протекает так же, как и в нейтральном. Только в исключительных случаях, при очень большой концентрации щелочи и малом количестве восстановителя, вместо двуокиси марганца могут образоваться ионы манганата по уравнению

$$2MnO_4' + SO_3'' + 2OH' = 2MnO_4'' + SO_4'' + H_2O$$

$$\begin{array}{c|l} 2 & \overset{+VII}{Mn} + e^- = \overset{+VI}{Mn} \\ 1 & \overset{+IV}{S} - 2e^- = \overset{+VI}{S} \end{array}$$

Как энергичный окислитель перманганат калия широко применяют в химических лабораториях и производствах; он является также прекрасным дезинфицирующим средством.

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около 200 °С разлагается по уравнению

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Этой реакцией иногда пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Соответствующая перманганатам свободная *марганцовая кислота* $HMnO_4$ в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее раствора можно довести до 20%. Это очень сильная кислота, в водном растворе полностью диссоциированная на ионы; ее кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. растворе равна 93%.

Марганцовый ангидрид Mn_2O_7 может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Марганцовый ангидрид представляет собой зеленовато-бурую маслянистую жидкость. Он очень неустойчив и при нагревании, а также при соприкосновении с горючими веществами разлагается со взрывом на двуокись марганца и кислород.

241. Рений (Rhenium); ат. вес 186,2. Рений относится к числу наиболее распыленных элементов и самостоятельных минералов не образует. В ничтожных количествах он содержится в некоторых молибденовых рудах и других редких минералах. Общее содержание рения в земной коре составляет 0,0000001 вес. %.

Рений был открыт только в 1925 г., однако существование его в природе было предсказано еще в 1871 г. Менделеевым, который назвал его экамарганцем.

В свободном состоянии рений — белый металл, похожий по внешнему виду на платину, плотность его равна 20,5 *г/см*^{3}. Температура плавления 3170 °С. Разбавленные соляная и серная кислоты не действуют на рений; азотная кислота легко растворяет его, окисляя до рениевой кислоты $HReO_4$.

Металлический рений ввиду его тугоплавкости представляет большой интерес для электротехнической промышленности: покрытие рением вольфрамовых нитей электрических ламп значительно увеличивает их прочность и долговечность. В виде сплава с платиной рений применяют для изготовления термоэлементов, отличающихся высокой точностью и пригодных для измерений температур до 1900 °С. Из рениевых сплавов изготовляют наконечники стальных перьев для авторучек, острия-опоры для стрелок компасов и другие детали, которые должны обладать высокой твердостью, малой изна-

шиваемостью и сопротивлением коррозии. Рений употребляется также в качестве катализатора при различных химических процессах.

Производство рения только в капиталистических странах составляет 450—900 *кг* в год.

Рений образует несколько окислов, из которых наиболее стойким и характерным для рения является *рениевый ангидрид* Re_2O_7 — твердое вещество желтого цвета. При взаимодействии рениевого ангидрида с водой получается бесцветный раствор *рениевой кислоты* $HReO_4$, образующей ряд солей — п е р р е н а т о в. В отличие от марганцовой кислоты и ее солей окислительные свойства для рениевой кислоты и перренатов не характерны.

ГЛАВА XXV

ВОСЬМАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Восьмая группа периодической системы охватывает три триады элементов, занимающие середины больших периодов. Первую триаду образуют элементы железо, кобальт и никель (№ 26—28), вторую триаду — рутений, родий и палладий (№ 44—46) и третью триаду — осмий, иридий и платина (№ 76—78).

Большинство элементов восьмой группы имеет два электрона в наружном слое атома, вследствие чего у них преобладают металлические свойства. Кроме наружных электронов, они могут также отдавать электроны из предыдущего недостроенного слоя, проявляя валентность +3, +4 и т. д. Однако валентность выше четырех проявляется довольно редко.

Сравнение физических и химических свойств элементов восьмой группы показывает, что железо, кобальт и никель, находящиеся в правом большом периоде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в особую подгруппу железа. Остальные шесть элементов восьмой группы объединяются под общим названием платиновых металлов.

ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям			
Железо	Fe	55,847	26	2	8	14	2
Кобальт	Co	58,9332	27	2	8	15	2
Никель	Ni	58,71	28	2	8	16	2

242. Железо в природе. Железо (Ferrum); ат. вес 55,847; самый распространенный после алюминия металл на земном шаре, составляющий 4,2 вес. % земной коры. Встречается железо исключительно в виде различных соединений: окислов, сернистых соединений, силикатов. В свободном состоянии железо находят только в падающих на землю метеоритах.

Важнейшими железными рудами являются: **магнитный железняк** Fe_3O_4, **красный железняк** Fe_2O_3, **бу-**

рый железняк $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и шпатовый железняк $FeCO_3$. Встречающийся в больших количествах пирит, или железный колчедан, FeS_2 редко применяется в металлургии, так как чугун из него получается очень низкого качества из-за большого содержания серы. Не представляя интереса для металлургии, железный колчедан имеет тем не менее значительное применение — он служит исходным сырьем для получения серной кислоты.

В пределах СССР месторождения железных руд находятся на Урале, где целые горы (например, Магнитная, Качканар, Высокая и др.) образованы магнитным железняком превосходного качества. Не менее богатые залежи находятся в Криворожском районе и на Керченском полуострове. Криворожские руды, которыми питается украинская металлургическая промышленность, состоят из красного железняка, керченские — из бурого железняка. Большие залежи железных руд имеются близ Курска, в области так называемой Курской магнитной аномалии. Огромные запасы железной руды обнаружены также в недрах Кольского полуострова, в Западной и Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Общее количество железных руд в СССР составляет больше половины мировых запасов.

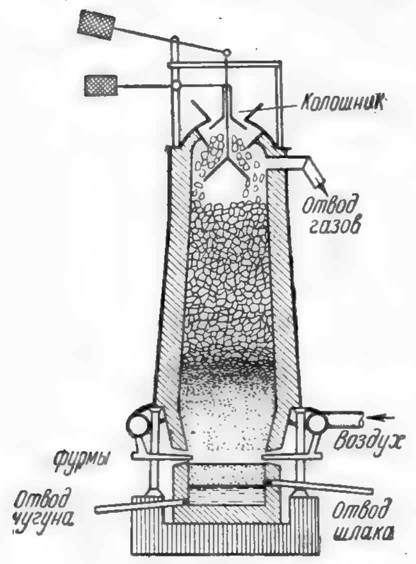


Рис. 142. Схема доменной печи.

243. Выплавка чугуна. Способ получения железа из руд в принципе очень прост и основан на восстановлении окислов этого металла углем. Но так как расплавленное железо обладает способностью растворять уголь, то при выплавке получается не чистое железо, а сплав, содержащий до 5% углерода и некоторые другие примеси, называемый чугуном.

Выплавка чугуна производится в огромных доменных печах, или домнах, выложенных из огнеупорных кирпичей и достигающих 25 *м* высоты при внутреннем диаметре около 6 *м*.

Разрез доменной печи схематически изображен на рис. 142. Верхняя ее половина носит название шахты и заканчивается наверху отверстием — колошником, которое закрывается подвижной воронкой — колошниковым затвором. Самая широкая часть домны называется распаром, а нижняя

часть — горном. Через специальные отверстия в горне (фурмы) в печь вдувается горячий воздух.

Доменную печь загружают сначала коксом, а затем послойно смесью руды с коксом и флюсами и одним коксом. Горение и необходимая для выплавки чугуна температура поддерживаются вдуванием в горн подогретого воздуха. Последний поступает в кольцевую трубу, расположенную вокруг нижней части печи, а из нее по изогнутым трубкам через фурмы в горн. В горне уголь сгорает в двуокись углерода, которая, поднимаясь кверху и проходя сквозь слой накаленного кокса, превращается в окись углерода. Эта окись углерода и восстанавливает бо́льшую часть руды, переходя снова в двуокись углерода.

Процесс восстановления руды происходит главным образом в верхней части шахты. Он может быть выражен суммарным уравнением:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Отдельные стадии процесса показаны в виде уравнений на рис. 143.

Рис. 143. Ход доменного процесса.

Содержащаяся в руде пустая порода вступает во взаимодействие с прибавленными флюсами, образуя шлаки.

Выделяющееся железо опускается еще в твердом виде в более горячую часть печи — распар и здесь при температуре 1200 °C плавится в соприкосновении с углем, отчасти растворяя его и превращаясь в чугун *. Расплавленный чугун стекает в нижнюю часть горна, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления. Чугун и шлаки выпускаются по мере накопления через особые отверстия, забитые в остальное время глиной.

Образующаяся при восстановлении руды двуокись углерода, поднимаясь в верхнюю часть шахты, отчасти снова превращается в окись углерода. Поэтому выходящие из отверстия домны газы содержат до 25% окиси углерода. Их сжигают в особых аппаратах —

* Прибавка углерода к железу сильно понижает его точку плавления. Чистое железо плавится при 1539 °C, а эвтектический сплав железа и углерода, содержащий 4,3% углерода, — при 1150 °C.

к а у п е р а х, предназначенных для предварительного нагревания вдуваемого в печь воздуха.

Кауперы представляют собой высокие цилиндрические башни, сложенные из кирпичей и имеющие внутри вертикальные каналы (рис. 144). Поступающие в каупер доменные газы, сгорая в нем, накаливают стенки каналов. Одновременно через другой каупер, предварительно накаленный таким же путем, проходит вдуваемый в домну воздух. Через некоторое время воздух направляют в первый каупер, а второй каупер нагревают доменными газами и т. д.

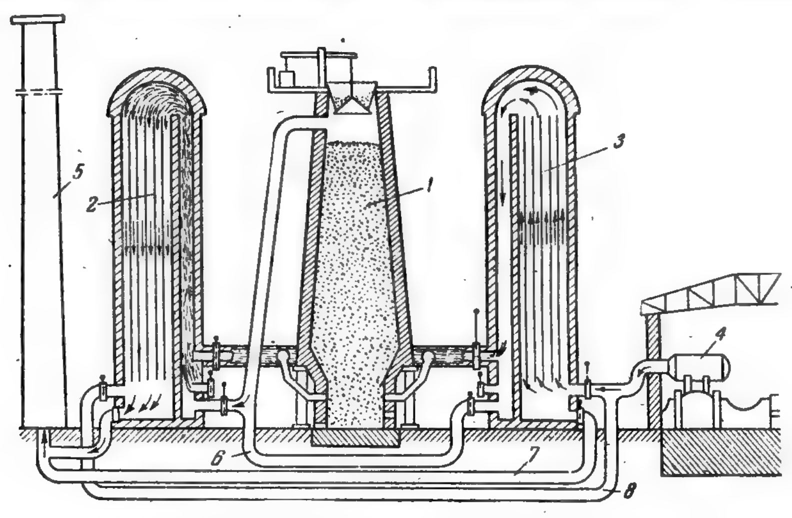


Рис. 144. Совместная работа доменной печи и кауперов:

1 — домна, 2 — каупер, нагреваемый пламенем; 3 — каупер, нагревающий воздух; 4 — воздуходувка; 5 — дымовая труба; 6 — газовый канал; 7 — дымовой канал; 8 — воздушная труба.

Доменная печь работает непрерывно. По мере того как верхние слои руды и кокса опускаются, в печь добавляют новые порции смеси руды с флюсами и коксом. Эта смесь, называемая **ш и х т о й**, доставляется подъемниками на верхнюю площадку печи и сваливается в чугунную воронку, закрытую снизу колошниковым затвором. При опускании затвора смесь попадает в печь. Работа печи продолжается днем и ночью в течение нескольких лет, пока печь не потребует капитального ремонта.

Для ускорения процесса выплавки чугуна в доменных печах большие перспективы имеет применение кислорода. При вдувании в доменную печь обогащенного кислородом воздуха предварительный подогрев его становится излишним, благодаря чему отпадает необходимость в сложных и громоздких кауперах и весь металлургический процесс значительно упрощается. Вместе с тем резко по-

вышается производительность домны и уменьшается расход топлива. Доменная печь, работающая на кислородном дутье, дает в 1,5 раза больше металла, а кокса требует на $^1/_4$ меньше, чем при обыкновенном воздушном дутье.

Большой практический интерес представляет также использование в металлургии природного газа.

Получаемый из доменных печей чугун содержит в среднем около 93% железа, до 5% углерода и небольшие количества кремния, марганца, фосфора и серы.

Содержащийся в чугуне углерод может выделиться из него при затвердевании в свободном состоянии в виде графита или вступить в соединение с железом с образованием карбида железа Fe_3C, называемого **цементитом**. В отличие от графита — самой мягкой составной части чугуна — цементит представляет собой самую твердую составную часть этого сплава. При продолжительном нагревании до 900 °С или выше цементит разлагается на железо и графит, что особенно легко происходит в присутствии кремния. Поэтому чугун, содержащий значительное количество кремния (от 2 до 3,5%), имеет благодаря выделившемуся графиту серый цвет. Такой чугун называется **серым чугуном**; он не очень тверд, хорошо отливается в формы, но хрупок и при ударе легко раскалывается. Серый чугун идет для отливки машинных станин, маховых колес, канализационных труб, плит и т. п.

Чугун, в котором почти весь углерод содержится в виде цементита, тверже и белее серого чугуна, почему и получил название **белого чугуна**; он характеризуется незначительным содержанием кремния (меньше 1%) и повышенным содержанием марганца (1—1,5%). Белый чугун непосредственного применения не имеет и идет в передел на сталь, отличающуюся от чугуна меньшим содержанием углерода и отсутствием других примесей (кремний, фосфор, марганец). Продукт, содержащий от 0,3 до 2% углерода, называется **твердой сталью**, а содержащий меньше 0,3% углерода — **мягкой сталью**.

244. Переработка чугуна в сталь. В настоящее время применяются два главных способа переработки чугуна в сталь. Оба они основаны на окислении содержащихся в чугуне примесей.

Бессемеровский способ заключается в продувании сквозь расплавленный чугун сильной струи воздуха.

Бессемерование производится в огромных грушевидных стальных сосудах, так называемых **конверторах** (рис. 145), выложенных изнутри кирпичом из кремнезема и вмещающих до 40—50 *т* чугуна. Конвертор может вращаться на горизонтальных цапфах при помощи зубчатого колеса. Ко дну конвертора, в котором находится много мелких отверстий, приделана воздушная камера для нагнетания воздуха. Конвертор наполняют расплавленным чугуном, а в воздушную камеру нагнетают воздух. Проходя через отверстия

в дне конвертора, воздух пронизывает всю массу чугуна и окисляет примеси. Прежде всего выгорают, переходя в шлак, кремний и марганец, затем уже и углерод. Весь процесс бессемерования продолжается 19—20 *мин*, после чего конвертор можно опорожнить, повернув его отверстием вниз.

Бессемеровским способом получают сталь, содержащую менее 0,3% углерода. Если желают получить сталь с бо́льшим содержанием углерода, то или заканчивают продувание воздуха раньше, пока еще не весь углерод выгорел, или прибавляют в конвертор к полученной стали некоторое количество богатого углеродом чугуна и еще некоторое время продувают воздух для перемешивания.

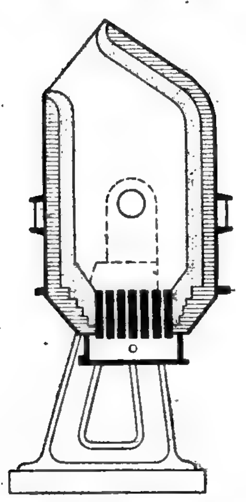


Рис. 145. Схематический разрез конвертора.

Если чугун содержит фосфор, то удалить последний при обыкновенной обкладке конвертора не удается. Между тем удаление фосфора необходимо, так как присутствие его делает сталь ломкой. В таких случаях по предложению Томаса обкладка конвертора делается из смеси окислов магния и кальция, получаемой прокаливанием минерала доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, а кроме того, к самому чугуну прибавляют 10—15% извести. Образующийся при сгорании фосфора фосфористый ангидрид P_2O_5 соединяется с известью, причем получаются шлаки, используемые в качестве удобрения, так называемые т о м а с - ш л а к и.

Бессемеровский способ обладает некоторыми недостатками. Ввиду интенсивного окислительного процесса, происходящего при продувании воздуха через массу расплавленного чугуна, происходит значительный угар металла и выход стали составляет в среднем около 90% веса чугуна. Получение малоуглеродистых сталей связано с еще бо́льшими потерями металла. Кроме того, вследствие сильного продувания воздуха в сталь попадает часть шлаков, которые остаются в ней при остывании и понижают ее качество.

Более совершенным является м а р т е н о в с к и й с п о с о б, при котором переработка чугуна производится в регенеративных печах. В этих печах чугун сплавляют вместе с стальным ломом и некоторым количеством руды. Выгорание примесей происходит отчасти за счет кислорода воздуха, поступающего в печь вместе с горючими газами, отчасти за счет кислорода прибавленной руды. В регенеративных печах можно применять как кислую обкладку печи из кремнезема, так и основную из извести. Добавляя к чугуну стальной лом и руду в той или иной пропорции, можно получать сталь с лю-

бым содержанием углерода, обладающую более высокими качествами, чем бессемеровская.

Для выплавки стали широко используются также электрические печи. Источником тепла в этих печах служит электрическая энергия, вследствие чего процесс выплавки значительно упрощается и создаются благоприятные условия для регулирования режима плавки. Наиболее распространены печи, в которых нагревание производится при помощи электрической дуги, причем легко достигается температура в 2000 °С и выше. Самый процесс выплавки стали в электрической печи почти не отличается от мартеновского процесса, но благодаря возможности точно регулировать температуру печи, а следовательно, и течение процесса сталь получается более высокого качества. Таким путем получают инструментальную сталь и различные специальные сорта стали.

При получении особо важных сортов стали для ответственных деталей и инструментов прибегают к так называемой тигельной плавке. Смесь различных сортов стали и специальных добавок загружают в тигли, которые накрывают крышками и затем устанавливают на под пламенной печи типа мартеновской, где происходит плавление смеси и получается сталь определенного сорта.

Научная и техническая мысль давно работает также над разрешением проблемы получения железа методом прямого восстановления из руд при умеренных температурах. Для получения железа по этому методу измельченную железную руду восстанавливают углем или газами при 800—1000 °С, а затем, после отделения на магнитном сепараторе части пустой породы и золы восстановителя, перерабатывают полученное рыхлое железо в мартеновских или электрических печах на сталь. Для восстановления может быть применено любое твердое или газообразное топливо. Сталь, выплавленная из восстановленного железа, отличается высокими механическими качествами. Однако существующие установки по прямому получению железа из руд пока еще очень несовершенны и громоздки, что ограничивает применение этого метода.

245. Термическая обработка стали. Механические свойства стали в значительной мере зависят от ее структуры. Чтобы придать стали нужную структуру, ее подвергают термической обработке, т. е. нагреванию и охлаждению в определенных условиях. Важнейшими видами термической обработки являются закалка и отпуск.

Закалка стали заключается в нагревании ее до высокой температуры и последующем быстром охлаждении. В результате такого процесса сталь становится очень твердой, но зато и хрупкой. Если закаленную сталь снова нагреть до определенной температуры, а затем медленно охлаждать, то она «отпускается», т. е. делается более мягкой, теряя в то же время и свою хрупкость. Степень твердости стали зависит от температуры, до которой нагревали закаленную сталь.

Явление закаливания объясняется следующим образом. При затвердевании расплавленной стали содержащийся в ней в виде цементита углерод может образовывать с железом твердый раствор, называемый **аустенитом** и отличающийся очень большой твердостью. Аустенит вполне устойчив лишь при высокой температуре; но его можно более или менее полно сохранить и при низкой температуре путем быстрого охлаждения накаленной стали. При медленном охлаждении стали аустенит постепенно разлагается на цементит и железо, и сталь становится мягкой.

Во многих случаях требования, предъявляемые к поверхностным слоям стальных деталей (валы, шестерни и т. п.) и к остальной массе металла, из которого состоит данная деталь, весьма различны. Так, например, автомобильная ось должна иметь твердую поверхность, хорошо сопротивляющуюся истиранию, и в то же время не быть хрупкой, т. е. обладать известной упругостью во избежание поломок при толчках. Чтобы придать детали нужные свойства, ее готовят из мягкой, вязкой, бедной углеродом стали, а затем насыщают поверхность стали углеродом. Это делается путем нагревания готового изделия в атмосфере окиси углерода или в ящиках, наполненных углем. Процесс насыщения поверхности стали углеродом носит название **цементации**. В результате цементации поверхностный слой стали глубиной 0,5—2 *мм* приобретает большую твердость и прочность, тогда как остальная масса стали остается вязкой и упругой.

Аналогичных результатов можно достигнуть путем **азотирования** стали, т. е. насыщения ее поверхности азотом. Для этого сталь подвергают длительному нагреванию в атмосфере аммиака при 500—600 °С. Азотированная сталь обладает еще большей твердостью, чем цементированная, вследствие образования в поверхностном слое нитридов железа. Она выдерживает нагревание до 500 °С, не теряя своей твердости.

246. Значение железа и его сплавов в технике. Развитие металлургии в СССР. Из всех металлов, добываемых человеком, железо имеет наибольшее значение в нашей жизни. Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. Насколько важную роль играет железо, видно уже из того, что количество добываемого железа примерно в 15 раз превосходит добычу всех остальных металлов, вместе взятых.

Добыча железа особенно быстро росла в прошлом столетии. Еще в начале девятнадцатого века мировая выплавка чугуна равнялась всего 0,8 млн. *т* в год, а к концу девятнадцатого века она составляла уже 66 млн. *т* в год. В 1929 г. выплавка стали в капиталистических странах достигла 110,0 млн. *т*, после чего резко упала в годы кризиса (до 44,8 млн. *т* в 1932 г.), затем снова повысилась и в 1937 г. составляла 112,8 млн. *т*. В 1962 г. в капиталистических странах было выплавлено 175,7 млн. *т* чугуна и ферросплавов и 245 млн. *т* стали.

Следует, однако, указать, что значение так называемых «черных металлов» (чугун и сталь) за последние годы начинает снижаться. Они постепенно вытесняются из многих отраслей промышленного производства алюминием и пластическими массами.

По выплавке черных металлов Россия сильно отставала от передовых промышленно развитых стран. Русская металлургическая промышленность выпускала в 1913 г. всего 4,2 млн. *т* чугуна и столько же стали. После первой мировой войны производство чугуна упало до неслыханно низкого уровня и составляло в 1920 г. всего 2,7% от выпуска 1913 г. Восстановление черной металлургии, осуществлявшееся в исключительно тяжелых условиях, потребовало огромных усилий и продолжительного времени: выплавка стали только в 1929 г. достигла уровня 1913 г.

Быстрое развитие советской металлургии началось в годы довоенных пятилеток. Была не только полностью реконструирована южная металлургия, но и создана новая угольно-металлургическая база в восточных районах нашей страны. Были построены крупнейшие металлургические заводы — Магнитогорский, Кузнецкий и др. Уже к концу первой пятилетки выплавка чугуна достигла 147% к уровню 1913 г.

В условиях планового социалистического хозяйства советская металлургия по темпам своего развития быстро перегнала многие капиталистические страны. Восстановив дореволюционный уровень выплавки чугуна в 1929 г., советская металлургия в следующие восемь лет увеличила выпуск чугуна почти в 3,5 раза. Для такого прироста металлургии США потребовалось в свое время 20 лет, Германии — 23 года.

В 1963 г. в нашей стране было выплавлено 58,7 млн. *т* чугуна и 80,2 млн. *т* стали. Потребность народного хозяйства в металле делает необходимым значительно увеличить в ближайшие годы производство черных металлов. Выплавку чугуна намечено довести в 1965 г. до 65—70 млн. *т*, а стали — до 86—91 млн. *т*. Добыча железной руды увеличится примерно в 2 раза, причем будут освоены новые железорудные месторождения в Казахстане, Сибири и в районе Курской магнитной аномалии. Для достижения указанного уровня выплавки чугуна и стали намечается широко применять в черной металлургии новые высокоэффективные технологические процессы с использованием природного газа и кислорода, что позволит повысить производительность доменных и мартеновских печей. Увеличение производства специальных сталей и сплавов будет достигнуто путем значительного расширения электрометаллургии и промышленности ферросплавов.

247. Свойства железа. Соединения железа. Чистое железо может быть получено восстановлением окиси железа водородом или электролизом некоторых солей железа. Оно представляет собой серебристо-белый блестящий вязкий металл, по внешнему виду очень похо-

жий на платину. Плотность железа 7,86 *г/см*³; темп. пл. 1539 °С. Чистое железо очень быстро намагничивается и размагничивается и потому применяется для сердечников динамомашин и электромоторов.

Обыкновенное железо не изменяется в сухом воздухе, но во влажном быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидроокиси железа, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления. Долгое время считали, что способность ржаветь неотъемлемое свойство железа. Однако в настоящее время доказано, что химически чистое железо, получаемое электролитическим путем, почти не подвергается коррозии и хорошо сопротивляется действию кислот. О причинах коррозии обыкновенного железа уже говорилось в § 192.

При накаливании в воздухе железо сгорает, превращаясь в закись-окись железа Fe_3O_4 (или $FeO \cdot Fe_2O_3$). Это же вещество образуется при ковке раскаленного железа («железная окалина»).

Нормальный потенциал железа равен — 0,44 *в*. Поэтому железо легко растворяется в разбавленных кислотах, вытесняя из них водород и образуя ионы двухвалентного железа. Холодная концентрированная серная кислота не реагирует с железом. Концентрированная азотная кислота действует на железо так же, как на алюминий и хром, т. е. делает его «пассивным». Щелочи не действуют на железо.

Железо образует два ряда соединений, отвечающих двум окислам: *закиси железа* FeO и *окиси железа* Fe_2O_3. В первом из них железо является двухвалентным, во втором — трехвалентным металлом. Кроме того, известны соли *железной кислоты* H_2FeO_4, в которых железо играет роль шестивалентного металлоида.

Соединения двухвалентного железа. Соли двухвалентного железа (соли закиси) получаются при растворении железа в разбавленных кислотах. Самой важной из них является *сульфат железа* (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, или железный купорос, образующий светло-зеленые кристаллы, легко растворимые в воде. На воздухе железный купорос постепенно выветривается и одновременно окисляется с поверхности, переходя в желто-бурую основную соль трехвалентного железа.

Железный купорос получается путем растворения обрезков стали в 20—30%-ной серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

а также в виде отходов при «травлении» стали серной кислотой перед покрытием ее цинком.

Железный купорос применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений, в производстве некоторых минеральных красок, при крашении тканей и т. д.

При нагревании железного купороса выделяется вода и получается белая масса безводной соли $FeSO_4$. При более сильном нагревании безводная соль разлагается с выделением двуокиси серы и серного ангидрида, который во влажном воздухе образует тяжелые белые пары серной кислоты:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

Если к раствору железного купороса прибавить щелочи, то выпадает белый осадок *гидроокиси двухвалентного железа* $Fe(OH)_2$, которая на воздухе вследствие окисления быстро принимает зеленоватую, а затем бурую окраску, переходя в гидроокись трехвалентного железа $Fe(OH)_3$:

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

Гидроокись двухвалентного железа имеет почти исключительно основной характер и не растворяется в щелочах.

Безводная *закись железа* FeO может быть получена восстановлением окиси железа окисью углерода при 500 °C. Она представляет собой черный, легко окисляющийся порошок:

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

Карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей двухвалентного железа белый *карбонат железа* (II) $FeCO_3$. При действии воды, содержащей двуокись углерода, карбонат железа, подобно карбонату кальция, частично переходит в более растворимую кислую соль $Fe(HCO_3)_2$. В виде этой соли железо содержится в природных железистых водах.

Соли двухвалентного железа легко могут быть переведены в соли трехвалентного железа действием различных окислителей: азотной кислоты, перманганата калия, хлора и др.; например:

1) $6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$

2) $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$
$= 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$

Ввиду способности легко окисляться соли двухвалентного железа часто применяются как восстановители.

Соединения трехвалентного железа. Из солей трехвалентного железа (солей окиси) больше всего применяется *хлорное железо* $FeCl_3$. Безводная соль получается в виде темно-зеленых чешуек при пропускании хлора над нагретым железом. Обыкновенное хлорное железо — темно-желтое кристаллическое легко расплывающееся вещество состава $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$ получается окислением $FeSO_4$ азотной кислотой в сернокислом растворе. С сульфатом аммония он образует *железо-аммониевые квасцы* $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, крис-

таллизующиеся в виде красивых бледно-лиловых кристаллов, изоморфных с кристаллами алюминиевых и хромовых квасцов.

При действии на растворы солей трехвалентного железа аммиака или щелочи выпадает красно-бурая гидроокись трехвалентного железа $Fe(OH)_3$, нерастворимая в избытке щелочи.

Гидроокись трехвалентного железа — более слабое основание, чем гидроокись двухвалентного железа; это выражается в том, что соли окиси железа сильно гидролизуются, а со слабыми кислотами (например, с угольной и сероводородной) гидроокись трехвалентного железа совсем не образует солей. Гидролизом же объясняется цвет растворов солей трехвалентного железа. Несмотря на то что ион трехвалентного железа почти бесцветен, растворы окрашены в желто-бурый цвет, что объясняется присутствием в растворе ионов основных солей или гидроокиси трехвалентного железа:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^{\cdot} + 2H^{\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O \rightleftarrows Fe(HO)_3 + 3H^{\cdot}$$

От нагревания окраска темнеет, а от прибавления кислот становится более светлой (смещение равновесия в обратную сторону вследствие избытка водородных ионов).

При прокаливании гидроокись трехвалентного железа, теряя воду, переходит в *окись железа* Fe_2O_3. Окись железа применяется как коричневая краска — ж е л е з н ы й с у р и к, или м у м и я.

Наряду с чисто основными свойствами окись и гидроокись железа обнаруживают также некоторые, хотя и очень слабо выраженные кислотные свойства. Так, например, при сплавлении окиси железа с содой или поташом получаются соли — ф е р р и т ы, аналогичные хромитам или алюминатам и являющиеся производными метажелезистой кислоты $HFeO_2$:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

Горячая вода полностью гидролизует ферриты с образованием окиси железа и соответствующей щелочи, например:

$$2NaFeO_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2NaOH$$

На образовании феррита натрия и его последующем разложении водой основан один из технических способов получения едкого натра из соды.

Характерной реакцией, отличающей окисные соли железа от закисных, является действие роданистого калия KSCN или роданистого аммония NH_4SCN на железные соли. Роданистый калий содержит в растворе бесцветные ионы SCN′, которые соединяются с ионами трехвалентного железа, образуя кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа $Fe(SCN)_3$. Ионы двухвалентного железа не дают этой реакции.

Цианистые соединения железа. При действии на растворы солей двухвалентного железа цианистого калия получается белый осадок цианистого железа (II):

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2CN' = \downarrow Fe(CN)_2$$

В избытке цианистого калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$, называемой ферроцианидом калия:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

или

$$Fe(CN)_2 + 4CN' = [Fe(CN)_6]''''$$

Ферроцианид калия, или *железистосинеродистый калий*, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ кристаллизуется в виде больших светло-желтых призм. Эта соль называется также желтой кровяной солью, так как прежде приготовлялась накаливанием высушенной крови с поташом и железом. При растворении в воде соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые комплексные ионы $[Fe(CN)_6]''''$. Практически такой раствор совершенно не содержит ионов $Fe^{\cdot\cdot}$ и не дает ни одной реакции, характерной для двухвалентного железа.

Ферроцианиду калия соответствует *железистосинеродистая кислота* $H_4[Fe(CN)_6]$ — белое твердое вещество, образующее, кроме калийной соли, много других солей.

Замечательно, что ферроцианид калия, несмотря на содержание в нем железа, может служить чувствительным реактивом на ионы трехвалентного железа, так как ионы $[Fe(CN]_6]''''$, встречаясь в растворе с ионами трехвалентного железа, соединяются с ними и образуют нерастворимую в воде железную соль железистосинеродистой кислоты — ферроцианид железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, характерного синего цвета; эта соль получила название берлинской лазури:

$$4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3[Fe(CN)_6]'''' = \downarrow Fe_4[Fe(CN_6)]_3$$

Берлинская лазурь применяется в качестве краски. Щелочи разлагают ее с образованием гидроокиси трехвалентного железа и освобождением ионов $[Fe(CN)_6]''''$:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH' = \downarrow 4Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]''''$$

Из солей железистосинеродистой кислоты растворимы соли щелочных и щелочноземельных металлов.

При действии хлора или брома на раствор желтой кровяной соли анион ее окисляется, переходя из четырехвалентного в трехвалентный:

$$2[Fe(CN)_6]'''' + Cl_2 = 2[Fe(CN)_6]''' + 2Cl' \quad (2e^- \text{ от } Fe \text{ к } Cl_2)$$

Соответствующая этому аниону калийная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ называется *феррицианидом калия*, или *железосинеродистым калием*,

а также красной кровяной солью. Она кристаллизуется в темно-красных безводных кристаллах. Раствор ее содержит анионы $[Fe(CN)_6]'''$ такого же состава, как и анионы желтой соли, но несущие не четыре, а три отрицательных заряда и поэтому обладающие иными свойствами, чем ионы $[Fe(CN)_6]''''$.

Если подействовать красной кровяной солью на раствор двухвалентного железа, то получается синий осадок так называемой турнбулевой сини, внешне очень похожей на берлинскую лазурь, но имеющей иной состав:

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2[Fe(CN)_6]''' = \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

С солями трехвалентного железа красная кровяная соль дает бурый раствор.

Реакция образования турнбулевой сини широко используется при печатании копий с чертежей, сделанных на кальке. Печатание основано на том, что некоторые соли трехвалентного железа и органических кислот восстанавливаются под действием света в соли двухвалентного железа. Бумага, служащая для печатания, покрывается обычно смесью красной кровяной соли с аммониевожелезной солью лимонной кислоты. Если наложить на такую бумагу чертеж, сделанный на кальке, и подвергнуть его интенсивному освещению, то трехвалентное железо восстанавливается в двухвалентное во всех местах, кроме закрытых линиями чертежа. После этого бумагу опускают в воду. На освещенных местах в порах бумаги осаждается турнбулева синь; места же, защищенные от света, остаются белыми. В результате получается белый чертеж на синем фоне.

Соединения шестивалентного железа. Если нагревать стальные опилки или окись железа с селитрой и едким кали, то образуется сплав, содержащий калиевую соль *железной кислоты* H_2FeO_4, так называемый *феррат калия* K_2FeO_4:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} 1 & 2\overset{+III}{Fe} - 6e^- = 2\overset{+VI}{Fe} \\ 3 & \overset{+V}{N} + 2e^- = \overset{+III}{N} \end{array}$$

При растворении сплава в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием хлористого бария можно осадить нерастворимый в воде *феррат бария* $BaFeO_4$.

Все ферраты — очень сильные окислители, превосходящие в этом отношении перманганаты. Соответствующая ферратам железная кислота H_2FeO_4 и ее ангидрид FeO_3 в свободном состоянии не получены.

Карбонилы железа. Железо образует чрезвычайно своеобразные летучие соединения с окисью углерода, называемые карбонилами железа. *Пентакарбонил железа* $Fe(CO)_5$ представляет собой бледно-желтую жидкость плотностью 1,457 *г/см³*, сильно преломляющую лучи света и кипящую при 104,9 °C. Он получается при пропускании окиси углерода над мелко раздробленным железом под давлением и при повышенной температуре. Пентакарбонил железа нерастворим в воде, но растворяется во многих органических растворителях. При 250 °C он разлагается на окись углерода и совершенно чистое железо.

248. Кобальт (Cobaltum); ат. вес 58,9332. В природе кобальт мало распространен; содержание его в земной коре составляет 0,002 вес. %. Обычно кобальт встречается в соединении с мышьяком; наиболее важными минералами, содержащими этот элемент, являются кобальтовый шпейс $CoAs_2$ и кобальтовый блеск CoAsS. В 1956 г. выплавка кобальта только в капиталистических странах составила 14,5 тыс. *т*.

Кобальт представляет собой твердый тягучий, похожий на железо блестящий металл, плавящийся при 1492 °С; плотность его равна 8,9 *г/см³*. Как и железо, кобальт обладает магнитными свойствами. Вода и воздух не оказывают действия на кобальт. В разбавленных кислотах кобальт растворяется значительно труднее, чем железо; его нормальный потенциал равен —0,277 *в*.

Кобальт образует два простых окисла: *закись кобальта* CoO и *окись кобальта* Co_2O_3, которым соответствуют гидроокиси $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$. Оба эти соединения дают соли, но соли трехвалентного кобальта нестойки и легко разлагаются, переходя в соли двухвалентного кобальта. Кроме двух указанных окислов, известен еще смешанный окисел Co_3O_4 (или $CoO \cdot Co_2O_3$) — *закись-окись кобальта*.

Соли двухвалентного кобальта в безводном состоянии обычно синего цвета, а в растворах и в кристаллах, содержащих воду, имеют красно-розовый цвет. В качестве примера назовем *хлористый кобальт*, образующий ярко-розовые кристаллы состава $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Фильтровальная бумага, пропитанная раствором этой соли и потом высушенная, может служить грубым гигроскопом, так как в зависимости от содержания влаги в воздухе принимает разные оттенки цветов — от синего до розового.

Гидроокись двухвалентного кобальта $Co(OH)_2$ получается при действии щелочи на растворы солей двухвалентного кобальта. Вначале выпадает осадок синей основной соли, который при кипячении жидкости переходит в розовую гидроокись $Co(OH)_2$; последняя при накаливании дает *закись кобальта* CoO серо-зеленого цвета.

На воздухе гидроокись двухвалентного кобальта медленно окисляется в темно-бурую *гидроокись трехвалентного кобальта* $Co(OH)_3$. Очень быстро это окисление происходит при действии сильных окислителей, например гипохлорита натрия:

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3 + NaCl$$

При действии на гидроокись трехвалентного кобальта кислот не получается солей трехвалентного кобальта, а выделяется кислород и образуются соли двухвалентного кобальта; например:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2$$

$$4 \left| \; \overset{+III}{Co} + e^- = \overset{+II}{Co} \right.$$

$$2 \left| \; \overset{-II}{O} - 2e^- = O \right.$$

Из соляной кислоты гидроокись трехвалентного кобальта выделяет хлор:

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

Вообще гидроокись трехвалентного кобальта и окись кобальта, подобно двуокиси марганца и двуокиси свинца, которые также образуют нестойкие соли, действуют как окислители.

Очень характерна для кобальта его способность образовывать различные комплексные соединения, причем замечательно, что в этих соединениях он почти всегда трехвалентен. Комплексные соединения двухвалентного кобальта, хотя и известны, но очень нестойки; наоборот, в случае простых соединения стойки именно соединения двухвалентного кобальта. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона, например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_3[Co(NO_2)_6]$. Координационное число кобальта равно шести.

Металлический кобальт входит в состав некоторых сплавов, сообщая им большую твердость. Так, например, сплав с т е л л и т, применяемый для изготовления режущего инструмента, содержит 40—50% кобальта, 13—35% хрома, 5—25% вольфрама и 1,5—3% углерода. Кобальт (в количестве 10—15%) входит также в качестве цементирующей добавки в металлокерамические сплавы, изготовляемые из карбидов вольфрама, титана, молибдена и других металлов. Соединения кобальта придают стеклу темно-синюю окраску (образование силиката кобальта). Такое стекло, истолченное в мелкий порошок, употребляется под названием «шмальты» или «кобальта» в качестве синей краски.

249. Никель (Niccolum); ат. вес 58,71. Подобно кобальту, никель встречается в природе преимущественно в виде соединений с мышьяком или серой; таковы, например, минералы к у п ф е р н и к е л ь NiAs, м ы ш ь я к о в о н и к е л е в ы й б л е с к NiAsS и др. Никель более распространен, чем кобальт (0,02 вес. % земной коры). Наиболее крупные месторождения никеля находятся в Канаде. На втором месте стоит Советский Союз, располагающий богатыми месторождениями никеля на Урале, в Казахстане, на Таймырском и Кольском полуостровах.

Уральские месторождения никеля были известны еще задолго до революции, но царская Россия не имела никелевой промышленности и ввозила никель из-за границы. Эта отрасль промышленности была создана у нас только при советской власти. Первый никелевый завод начал работать на Урале в 1934 г.

Мировая добыча никеля (без СССР) составила в 1956 г. более 200 тыс. *т*.

Металлический никель имеет желтовато-белый цвет, очень тверд, хорошо полируется, притягивается магнитом. Плотность

его равна 8,9 *г/см*³, темп. пл. 1453 °С. Никель не окисляется на воздухе и легко растворяется только в азотной кислоте. Нормальный потенциал никеля равен — 0,25 *в*.

Никель весьма важен для народного хозяйства. В небольших количествах он расходуется для покрытия других металлов (никелирование). Главная же масса никеля идет на производство различных сплавов с железом, медью, цинком и другими металлами. Присадка никеля к стали повышает ее вязкость и механическую прочность, придает стали большую жароустойчивость и сопротивляемость коррозии. Стали, содержащие никель и другие металлы, например хромоникелевая сталь, в состав которой входит 1—4% никеля и 0,5—2% хрома, широко применяются для производства артиллерийских орудий, всевозможной брони, бронебойных снарядов, оболочек для пуль и т. п.

Сплавы никеля с медью, содержащие большое количество никеля, практически не подвергаются коррозии и широко используются в химической промышленности, судостроении и самолетостроении. Сплавы с меньшим содержанием никеля применяются для чеканки монет (никелевая бронза).

Из других сплавов никеля, имеющих важное практическое значение, отметим следующие: 1) и н в а р — сталь с содержанием 35—37% никеля, отличающаяся чрезвычайно малым коэффициентом расширения; из нее изготовляют стержни для часовых маятников, шкалы для разных измерительных приборов; 2) п л а т и н и т — сталь, содержащая 0,15% углерода и 44% никеля; она имеет такой же коэффициент расширения, как стекло, поэтому ее можно впаивать в стекло; применяется при изготовлении электрических лампочек; 3) н и х р о м — сплав никеля с хромом, обладающий большим электрическим сопротивлением; применяется для изготовления реостатов и различных нагревательных приборов; 4) н и к е л и н — сплав меди, никеля и цинка, также отличающийся довольно значительным сопротивлением, мало изменяющимся при повышении температуры.

Мелко раздробленный никель является очень важным катализатором, широко применяемым при многих химических процессах. Из чистого никеля изготовляют лабораторную посуду.

Соединения никеля очень сходны с соединениями кобальта. Как и кобальт, никель образует два основных окисла: *закись никеля* NiO и *окись никеля* Ni_2O_3 и соответствующие им гидроокиси, но только один ряд солей, в которых никель двухвалентен.

Гидроокись двухвалентного никеля $Ni(OH)_2$ выпадает в виде светло-зеленого осадка при действии щелочей на растворы солей двухвалентного никеля. При нагревании она теряет воду и переходит в серо-зеленую *закись никеля* NiO.

Соли никеля большей частью имеют зеленый цвет и при растворении дают зеленые растворы. Из солей никеля наиболее часто

употребляется *сернокислый никель* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, или никелевый купорос, образующий красивые изумрудно-зеленые кристаллы.

Гидроокись трехвалентного никеля $Ni(OH)_3$ имеет черно-бурый цвет и образуется при действии на гидроокись двухвалентного никеля сильных окислителей. По свойствам она подобна гидроокиси трехвалентного кобальта.

Никель образует много комплексных солей, но в отличие от кобальта он в этих солях всегда двухвалентен.

С окисью углерода никель дает жидкое летучее соединение *тетракарбонил никеля* $Ni(CO)_4$, разлагающееся при нагревании с выделением никеля. На образовании тетракарбонила никеля основан один из способов извлечения никеля из никелевых руд.

Из соединений никеля важное практическое значение имеет окись никеля, применяемая при изготовлении щелочных железо-никелевых или кадмиево-никелевых аккумуляторов.

В железо-никелевом аккумуляторе одна из пластин состоит из спрессованного порошка железа, другая — из водной окиси никеля, к которой для лучшей проводимости добавлены никелевые опилки. Электролитом служит 30%-ный раствор едкого кали.

Действие железо-никелевого аккумулятора аналогично действию свинцового аккумулятора: железо играет роль свинца, а окись никеля — роль двуокиси свинца.

При разряде атомы железа теряют каждый по два электрона, превращаясь в ионы двухвалентного железа, которые связываются с гидроксильными ионами и образуют гидроокись двухвалентного железа. Отдаваемые железом электроны переходят по внешней цепи к окиси никеля, где восстанавливают окись никеля с образованием гидроокиси двухвалентного никеля.

Отрицательный электрод	Положительный электрод
$Fe - 2e^- + 2OH' = Fe(OH)_2$	$Ni_2O_3 + 2e^- + 3H_2O = 2Ni(OH)_2 + 2OH'$

Сложив эти два уравнения, получим общее уравнение происходящей при разряде аккумулятора реакции:

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O = Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

При зарядке аккумулятора эта же реакция протекает в обратном направлении: у катода гидроокись двухвалентного железа присоединяя электроны, превращается в металлическое железо, а у анода гидроокись двухвалентного никеля отдает электроны и снова образуется окись никеля. Поэтому оба процесса — зарядка и разрядка аккумулятора — могут быть выражены одним уравнением

$$Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{зарядка}}{\overset{\text{разрядка}}{\rightleftarrows}} Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O$$

Электродвижущая сила железо-никелевого аккумулятора равна 1,4 *в*. Хотя он обладает меньшей электродвижущей силой, чем свинцовый аккумулятор, но зато выгодно отличается от последнего меньшим весом, простотой в обращении и более продолжительным сроком службы.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Элемент	Символ	Атомный вес	Порядковый номер	Распределение электронов по слоям					
Рутений	Ru	101,07	44	2	8	18	15	1	
Родий	Rh	102,905	45	2	8	18	16	1	
Палладий	Pd	106,4	46	2	8	18	18	0	
Осмий	Os	190,2	76	2	8	18	32	14	2
Иридий	Ir	192,2	77	2	8	18	32	15	2
Платина	Pt	195,09	78	2	8	18	32	17	1

Под общим названием платиновых металлов объединяются элементы второй и третьей триад восьмой группы периодической системы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина.

250. Общая характеристика платиновых металлов. Платиновые металлы образуют группу довольно редких металлов, по своим свойствам настолько похожих друг на друга, что разделение их представляет значительные трудности. Наоборот, с элементами группы железа они обнаруживают очень мало сходства.

В природе платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии, обычно все вместе, но никогда не встречаются в железных рудах.

Будучи сильно распылены по различным горным породам, платиновые металлы стали известны человечеству сравнительно недавно. Раньше других, в 1750 г., было установлено существование платины. Затем в начале девятнадцатого века были открыты палладий, родий, осмий и иридий. Последний платиновый металл — рутений был открыт только в 1844 г. профессором Казанского университета Клаусом, назвавшим его так в честь нашей страны (Ruthenia — Россия).

Платиновые металлы принадлежат к числу малоактивных химических элементов и весьма стойки к различным химическим воздействиям. Некоторые из них не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке.

Рутений, родий, осмий и иридий относятся к тугоплавким металлам (см. стр. 628). Несмотря на малую доступность и дороговизну эти металлы, наряду с платиной, имеют разностороннее, год от года возрастающее техническое применение.

Ежегодное производство (без СССР) платиновых металлов выражается следующими цифрами:

Платина	6200—18 600 *кг*
Палладий	3875— 9300 »
Родий	370— 1180 »
Рутений	250— 800 »
Иридий	155— 465 »
Осмий	46— 155 »

Важнейшие физические константы платиновых металлов приведены в табл. 31.

Таблица 31

Важнейшие физические константы платиновых металлов

Наименование константы	Рутений Ru	Родий Rh	Палладий Pd	Осмий Os	Иридий Ir	Платина Pt
Плотность, *г/см*^{3}	12,06	12,4	11,97	22,5	22,42	21,45
Темп. плавления, °C . .	2430	1960	1552	2700	2443	1769
Темп. кипения, °C	4200	3670	3110	4610	4180	3710
Радиус атома, Å	1,34	1,34	1,37	1,35	1,35	1,38

Хотя платиновые металлы могут проявлять в соединениях различные степени валентности, особенно типичны для них соединения, в которых они четырехвалентны.

251. Платина (Platinum); ат. вес 195,09. В природе платина, подобно золоту, встречается в россыпях в виде крупинок, всегда содержащих примесь других платиновых металлов. Наиболее богатые месторождения платины находятся в СССР, на Урале. Большое количество платины добывается в Южно-Африканской Республике.

Платина представляет собой белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при самом сильном накаливании. Отдельные кислоты на нее не действуют. Растворяется платина только в царской водке, но значительно труднее, чем золото. При помощи царской водки платина извлекается из руды.

Ввиду тугоплавкости и сопротивляемости химическим воздействиям платина находит широкое применение в научных и технических лабораториях; при аналитических работах пользуются платиновыми тиглями, чашками, электродами и т. п.

Платина применяется как катализатор, ускоряющий многие химические процессы. Мелко раздробленная платина может адсорбировать значительные количества водорода и кислорода (до 100 объемов на 1 объем платины). В адсорбированном состоянии водород и кислород становятся очень активными; на этом основано применение платины в качестве переносчика водорода и кислорода.

В своих соединениях платина преимущественно двух- и четырехвалентна. Как в том, так и в другом состоянии она обладает способностью образовывать комплексные соединения; более важны соединения четырехвалентной платины.

При растворении платины в царской водке получается *платинохлористоводородная кислота* $H_2[PtCl_6]$, которая при выпаривании раствора выделяется в виде красно-бурых кристаллов состава $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Калиевая соль этой кислоты — одна из наименее

растворимых солей калия. Поэтому образованием ее пользуются в химическом анализе для открытия калия.

При нагревании в струе хлора до 360 °C платинохлористоводородная кислота разлагается с выделением хлористого водорода и образованием *хлорида платины* (IV), или *хлорной платины*, $PtCl_4$.

Если к раствору платинохлористоводородной кислоты прилить щелочь, то выпадает бурый осадок $Pt(OH)_4$. Это вещество называется *платиновой кислотой*, так как при растворении в избытке щелочи дает соли. Известна также *окись платины* PtO_2.

Хлорид платины (II), или *хлористая платина*, $PtCl_2$ получается при пропускании хлора над мелко раздробленной платиной. Хлористая платина имеет зеленоватый цвет и нерастворима в воде.

Двухвалентная платина образует много комплексных солей. Наиболее важными из них являются соли *платиносинеродистоводородной кислоты* $H_2[Pt(CN)_4]$. Бариевая соль этой кислоты $Ba[Pt(CN)_4]$ обнаруживает яркую флуоресценцию при действии на нее ультрафиолетовых и рентгеновских лучей и служит в рентгеноскопии для покрытия флуоресцирующих экранов.

252. Палладий (Palladium); ат. вес 106,4. Иридий (Iridium); ат. вес 192,2. П а л л а д и й — серебристо-белый металл плотностью 11,97 *г/см*^{3}, плавящийся при 1552 °C. Это самый легкий из платиновых металлов, наиболее мягкий и ковкий. Замечателен своей способностью поглощать огромное количество водорода (до 900 объемов на 1 объем металла). При этом палладий вполне сохраняет металлический вид, но значительно увеличивается в объеме, становится ломким и легко образует трещины. Поглощенный палладием водород находится, по-видимому, в состоянии, приближающемся к атомному, и поэтому очень активен. Насыщенная водородом пластинка палладия переводит хлор, бром и иод в галогеноводороды, восстанавливает соли трехвалентного железа в соли двухвалентного железа, сулему в каломель, сернистый ангидрид в сероводород и т. д.

Благодаря красивому внешнему виду палладий применяется в ювелирном деле для изготовления различных украшений.

В химическом отношении палладий отличается от других платиновых металлов значительно большей активностью. При нагревании докрасна он соединяется с кислородом, образуя окисел PdO, растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке.

Как и платина, палладий бывает двух- и четырехвалентен; более стойкими являются соединения двухвалентного палладия. Большинство солей палладия растворяется в воде и сильно гидролизуется в растворах. *Хлористый палладий* $PdCl_2$ очень легко восстанавливается в растворе до металла некоторыми газообразными восстановителями, в частности окисью углерода, на чем основано его применение для открытия окиси углерода в газовых смесях.

Иридий отличается от платины очень высокой температурой плавления (2443 °С) и еще большей стойкостью к различным химическим воздействиям. На иридий не действуют ни отдельные кислоты, ни царская водка. Кроме того, иридий значительно превосходит платину своей твердостью.

Чистый иридий применяется для изготовления различного рода научных приборов. Для той же цели употребляется сплав, содержащий 90% платины и 10% иридия. Из такого сплава изготовлены международные эталоны метра и килограмма.

253. Соединения восьмивалентных элементов платиновой группы. Из металлов платиновой группы только для осмия и рутения характерны соединения, в которых эти элементы восьмивалентны. Из них следует отметить четырехокись осмия, четырехокись рутения и восьмифтористый осмий.

Четырехокись осмия OsO_4 является наиболее стойким из всех окислов этого элемента и медленно образуется уже при хранении осмия на воздухе. Она представляет собой легкоплавкое (темп. пл. 40 °С) кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Пары его обладают резким запахом и весьма ядовиты.

Четырехокись осмия довольно хорошо растворяется в воде, причем раствор ее не дает кислой реакции на лакмус. Однако, как это впервые было установлено Л. А. Чугаевым (1918 г.), четырехокись осмия может образовывать с сильными щелочами непрочные комплексные соединения.

Обладая резко выраженными окислительными свойствами, четырехокись осмия весьма энергично реагирует с органическими веществами, восстанавливаясь при этом до черной двуокиси осмия OsO_2. На этом основано применение OsO_4 для окрашивания микроскопических препаратов.

Четырехокись рутения RuO_4 сходна по физическим свойствам с четырехокисью осмия. Это твердое кристаллическое вещество золотисто-желтого цвета, плавящееся при 25,5 °С, растворяющееся в воде. Четырехокись рутения значительно менее стойка, чем четырехокись осмия, и при температуре около 108 °С (ниже точки кипения) разлагается со взрывом на Ru_2O и кислород.

Восьмифтористый осмий OsF_8 получается путем прямого соединения осмия с фтором при 250 °С в виде бесцветных паров, сгущающихся при охлаждении в лимонно-желтые кристаллы с темп. пл. 34,4 °С.

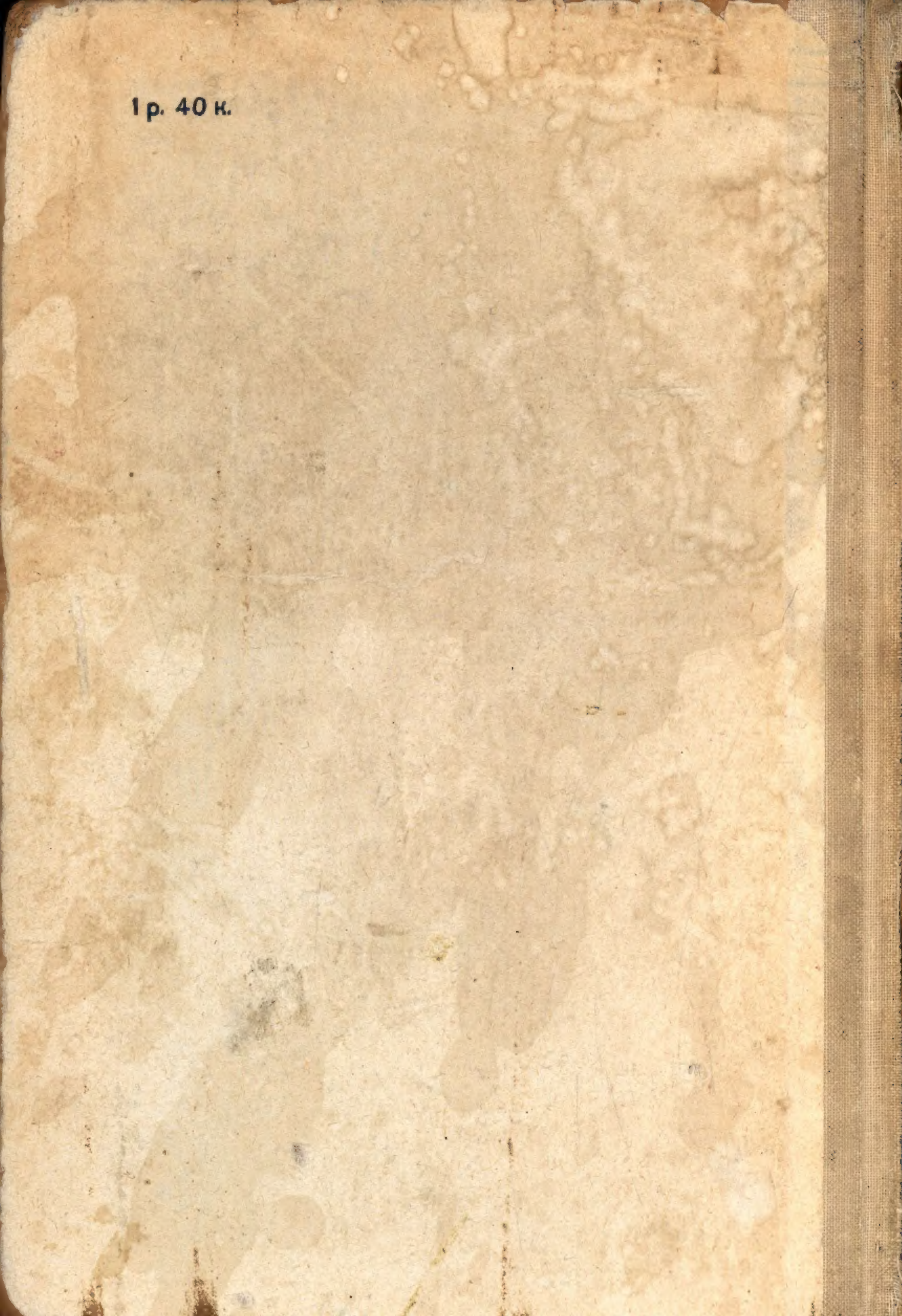
Восьмифтористый осмий имеет резко выраженные окислительные свойства. Водой он постепенно разлагается на четырехокись осмия и фтористый водород:

$$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF$$

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ





1 р. 40 к.